



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

**Pulsed Laser Deposition (PLD)**  
**법으로 증착된  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**   
**초전도 박막의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  첨가에 의해**  
**향상된 피닝 특성**

**Enhanced pinning properties of**  
 **$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films with  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  addition**  
**prepared by pulsed laser deposition**

2017년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

김 재 은

## 초 록

고온 초전도 선재 (HTS CCs) 의 자장 하에서 임계전류 ( $I_C$ ) 의 증가를 위해, 나노입자를 초전도 기지상에 넣어 자속고정점피닝을 유발하여 임계전류밀도 ( $J_C$ ) 를 증가시키거나,  $J_C$  감소를 최소화하며 박막의 두께를 증가시키는 것이 요구된다. Reactive co-evaporation deposition & reaction 공정을 통해 HTS CCs 제조 시,  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  기지 상 내에  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  나노입자의 포획을 피할 수 없다는 점과 pulsed laser deposition (PLD) 법으로 박막을 증착할 경우  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (EuBCO) 가 다른  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (RE: Gd, Sm) 보다 박막 두께의 증가에 따른  $J_C$  감소가 적어, 높은  $I_C$  값을 얻기에 유리하다는 선행 논문 보고를 근거로, 본 연구에서는 PLD 법으로 EuBCO 초전도상 내에  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 의 나노입자를 넣을 때 최적의 도핑량을 규명하고, 이 도핑량으로 박막 두께를 증가시킬 때  $I_C$ 의 증가에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

본 연구를 위해 PLD 법으로 MgO (100) 단결정 기판 위에  $\text{CeO}_2$  완충층을 성막한 후, 그 위에  $800^\circ\text{C}$ 의 증착온도를 유지하며 EuBCO 박막을 증착하였다. 이 때 여러 도핑량의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가된 EuBCO 박막을 제조하여, 최적의 도핑량을 규명하였고, 최적의 도핑량을 갖는 EuBCO 박막의 두께를 변화시킬 때  $I_C$  와  $J_C$  특성에 미치는 영향을 분석하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

첫째, 제조된 EuBCO 박막의 임계 온도 ( $T_C$ ), 상의 비교 분석, 그리고  $J_C$  값의 비교 분석을 통해, PLD 공정의 최적 조건은 증착온도  $800^\circ\text{C}$ 에서 산소분압은 400 mTorr, 타겟-기판 거리는 4 cm 임을 알 수 있었다.

둘째, 위에 설명한 도핑하지 않은 박막의 PLD 최적공정을 적용하여 2, 4, 5, 6, 8 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가된 박막을 제조한 후 자장 하  $J_c$  값을 비교 분석한 결과, 4 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가된 EuBCO 박막이 20, 40 K 에서 가장 높은  $J_c$  및 최대 자속 고정 힘 밀도 (maximum pinning force density) 값을 가지므로 최적의 도핑량을 알 수 있었다. 그러나 65, 77 K 에서는 도핑하지 않은 EuBCO 박막이 더 나은 특성을 보였으므로, 도핑효과는 상대적으로 낮은 온도에서 나타남을 알 수 있었다.

셋째, 4 mol%의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 도핑된 0.5, 1, 1.5, 그리고 2  $\mu\text{m}$  두께의 박막을 제조하여, 두께 변화에 의한 여러 특성의 변화를 분석한 결과, In-plane 및 out-of-plane 배향 특성은 1.5  $\mu\text{m}$  두께까지 향상되었지만, 2  $\mu\text{m}$  두께에서는 다시 저하됐다. 또한  $T_c$  는 88 – 90 K 의 범위 내에서 큰 변화를 보이지 않았고,  $\Delta T_c$  값 또한 2 K 으로 거의 일정했다. SEM 으로 미세구조를 분석한 결과,  $a$ -축으로 배향된 결정립들이 1, 1.5, 그리고 2  $\mu\text{m}$  두께의 박막에서 관찰되었다. 그리고 박막의 두께가 증가함에 따라  $J_c$  는 20, 40 K 에서 약간의 감소를 보여  $I_c$  는 두께 증가에 따라 거의 선형적으로 증가했다.

결론적으로, 3 차원의 nano-dot 형태의 결함인  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 특히 저온, 자장 하에서 4 mol%가 최적의 도핑량이고, 이 도핑량으로 EuBCO 박막의 두께가 증가함에 따라,  $J_c$  특성이 크게 감소하지 않아,  $I_c$  를 선형적으로 증가시킬 수 있었다. 이러한 연구 결과를 토대로, EuBCO 의 차세대 초전도 선재로써의 가능성을 확인할 수 있었다.

**주요어:**  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (EuBCO), PLD (Pulsed Laser Deposition), Flux pinning, Doping

**학번:** 2015-20813

# 목차

I	서론.....	1
II	문헌연구.....	6
II.1	EuBCO 의 결정구조.....	6
II.2	Pulsed laser deposition (PLD) 방법.....	7
II.3	자속 피닝 메커니즘.....	9
II.4	REBCO 초전도 박막의 선행 연구.....	12
III	실험방법.....	23
III.1	시편준비.....	23
III.1.1	타겟 제조.....	23
III.1.2	MgO 단결정 기판 위 CeO <sub>2</sub> 완충층 제조.....	26
III.1.3	EuBCO 박막과 Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 가 첨가된 EuBCO 박막 제조.....	28
III.2	시편의 상 및 미세구조 분석.....	29
III.2.1	XRD, SEM 및 TEM 분석.....	29
III.2.2	임계온도 및 임계전류밀도 분석.....	30
IV	실험 결과 및 고찰.....	30
IV.1	EuBCO 초전도 박막 증착 공정의 최적화.....	30
IV.2	박막 내 Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 첨가량의 최적화.....	35
IV.3	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 가 첨가된 초전도막의 두께에 따른 특성 변화 .....	54

V 결론.....	72
VI 참고문헌.....	75
VII Abstract.....	80

# I 서론

최초로 구리 (copper) 산화물계 초전도체가 1986년 J.G. Bednorz, K.A. Muller [1]에 의해 발견 된 후에, 1987년 C.W.Chu [2]에 의해 질소의 비등점 (77 K) 이상의 임계온도를 갖는 구리산화물계  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) 의 발견으로 고온초전도체에 대한 연구가 더욱 활발해졌다. 그 후, 비스무스 (bismuth) 구리산화물계 Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) 초전도체 [3], 탈륨 (thallium) 구리산화물계 Tl-Ba-Cu-O [4] 및 수은 (mercury) 구리산화물계 Hg-Ba-Ca-Cu-O 초전도체 [5] 발견과 함께  $\text{MgB}_2$  [6] 초전도체가 발견되었고, 최근에는 철 (iron) 을 기반으로 한 초전도체 [7]까지 발견되었다. 이러한 초전도체를 이용하여 선재화하려는 노력이 계속되었고, Power-In-Tube 공법으로 제조하는 1세대 고온 초전도 선재인 BSCCO 선재의 상용화에 이르렀다. 하지만 BSCCO 선재는 은 (silver) 튜브를 사용하기 때문에 기존의 구리선이나 저온초전도 Nb-Ti 선재와 비교하여 제조단가가 비싸져 경제성이 떨어지고, 고각입계에 의해 임계전류밀도 ( $J_c$ ) 와 비가역자장 ( $B_{irr}$ ) 이 낮다. 그래서 고 자기장이 발생하는 기기에서의 사용이 30 K 이하로 제한된다[3,4] 이러한 1세대 고온초전도 선재의 단점을 극복하기 위해 RE-Ba-Cu-O (REBCO, RE: Y and rare earth elements – La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, etc.) 2세대 고온 초전도 선재 (2nd generation high - temperature coated conductor, HTS CCs) 들의 연구가 필요해 졌고, 많은 연구를 통해 성공적으로 생산되어 자석, 모터, 변압기, 발전기 등 여러 분야에서 상용화 되고있다 (그림 1.1 [8]).

REBCO 계는 비등방성 결정구조 (그림 1.2) 를 가지고 있다.

이러한 구조에서  $\text{CuO}_2$  면을 따라 초전도전류가 흐르게 된다. 또한 화학양론에 의존해, 결정의 단위포는  $\text{CuO}_2$ 와  $\text{CuO}$  결정면의 수가 정해진다. 조성식에서  $\delta$ 는 0과 1사이의 값을 갖는데 [9, 10], 이 값의 따라 초전도체의 구조가 바뀌게 된다. 0.6과 1사이에서는 정방정계구조를 갖고, 산소어닐링을 통해  $\delta$  값을 0.6보다 낮춰 사방정계구조로 바꿀 수 있다. 특히 경희토류계 (La, Nd, Sm, Eu, and Gd) REBCO 초전도체는  $\text{Ba}^{2+}$  이온과  $\text{RE}^{3+}$  이온의 이온 반지름이 비슷하기 때문에  $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  -형태의 고용체를 형성 하는 경향이 있다 [11, 12]. 그리고  $\text{RE}^{3+}$  이온이  $\text{Ba}^{2+}$  위치에 치환해서 들어가고  $\text{CuO}_2$  면에서 캐리어 농도 감소로 인해 임계온도가 낮아지게 된다 [13].

REBCO coated conductor 는 pulsed laser deposition (PLD), metal organic deposition (MOD), metal organic chemical deposition (MOCVD), 그리고 reactive co-evaporation deposition & reaction (RCE-DR) (그림 1.3 [14]) 등 여러가지 방법을 통해 제조할 수 있다. PLD 법은 physical vapor deposition (PVD) 법의 일종으로 laser source로부터 발생된 pulsed laser를 타겟에 조사하여, 타겟물질을 기판 위에 증착시키는 방법이다. PLD 법은 특히 2 축 배향된 박막을 얻어내는 데 매우 효과적이다. MOD 공정에서, 전구체막은 용액을 기판 위에 코팅하고 건조하여 만든다. 이 과정을 통해 준비된 전구체 막을 열적분해하고, 열처리를 통해 공기 중에서 초전도 상으로 전이시킨다. 하지만, 두껍게 만들면 크랙이 발생하며, 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다. 2010년에 AMSC Co., Ltd., 는 MOD 법으로 제조된 77 K에서 540 m 의 길이의 466 A/cm-w 의 임계전류를 갖는 YBCO coated conductors (YBCO CCs) 를 보고했다 [15]. MOCVD 법은



유기전구체가 사용된다. 먼저 액상의 전구체를 일정한 온도에서 기화시키고, 캐리어 가스에 의해 가열된 기판에 주입된다. 전구체를 다시 채워넣기 쉽고, 박막의 조성을 조절하기 쉽다는 장점이 있는 반면, 느린 증착속도와 전구체 물질의 비싼가격이라는 단점이 있다. Superpower Inc.는 MOCVD 법으로 *REBCO* CCs 를 제조하는 것으로 알려져 있다. 그들은 1065 m의 282 A/cm-w 의 최저임계전류를 갖는 *YBCO* CCs 를 보고했다 [16]. 마지막으로 RCE-DR 법은 SuNAM 과 우리 연구실에서 개발한 공정방법으로, 비정질의 *REBCO* 전구체 막을 e-beam 을 조사해 증발시켜 형성한 후, 산소 분위기의 860 의 온도를 갖는 튜브로를 지나며, *GdBCO* 박막을 형성하게 된다. 2014년에 SuNAM 은 978 m 길이의 77 K에서 535 A/cm-w 최소임계전류 값을 보이는 *GdBCO* CCs 를 보고하였다 [17].

최근에는 2세대 초전도선재의 길이와 성능에 초점을 맞춰 활발히 연구되고 있다. 높은 임계전류특성을 얻기 위해서 고자장하에서 높은  $J_c$  값이 여전히 요구되고, 자속피닝특성을 이해하는 것이 필수적이다. 자장 하에서 *REBCO* 초전도체의 특성을 향상시키기 위해서, 자속피닝센터 역할을 할 수 있는 초전도 매트릭스 안에 매우 작은 coherence length ( $\xi=1.5-2$  nm) [18] 를 갖는 인공적인 결함을 포함시키는 것이 매우 효율적이다. 이와 같은 노력으로 많은 연구 그룹에서 나노사이즈의 2차상을 초전도 매트릭스 안에 넣어 피닝효과를 향상시키는 노력을 해왔다.

PLD 법을 이용하여 *REBCO* 박막의 자속 피닝 특성을 향상시키는 방법은 *REBCO* 타겟 안에 수 몰 퍼센트의 다른 이차상을 도핑하거나, *REBCO* 타겟과 다른 이차상 타겟을 따로 제작하여

각각 얇게 조각내어 붙힌 뒤, 하나의 타겟처럼 사용하는 방법들이 주로 사용되고 있다. [11] 두 가지 방법 모두 이차상이 없는 REBCO 박막보다 자기장 영역 안에서 임계전류의 감소가 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 본 연구에서는 먼저  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (EuBCO) 타겟과  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  타겟의 부분 조각을 붙힌 타겟을 이용하여  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 을 도핑한 EuBCO 초전도박막을 증착 후, 체계적으로 적절한  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 의 도핑량을 규명하고, 다음으로 최적의 도핑량에 대하여 0.5, 1, 1.5, 그리고  $2 \mu\text{m}$  두께로 박막을 증착하여, 두께변화에 따른 특성의 변화를 규명하고자 하였다.

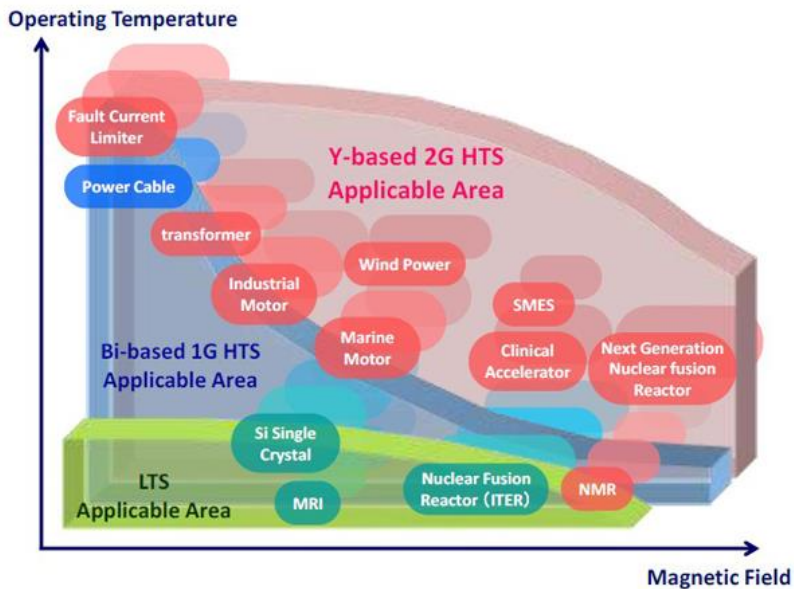


Fig.1.1 Electric applications of superconducting materials as a function of magnetic field [8]

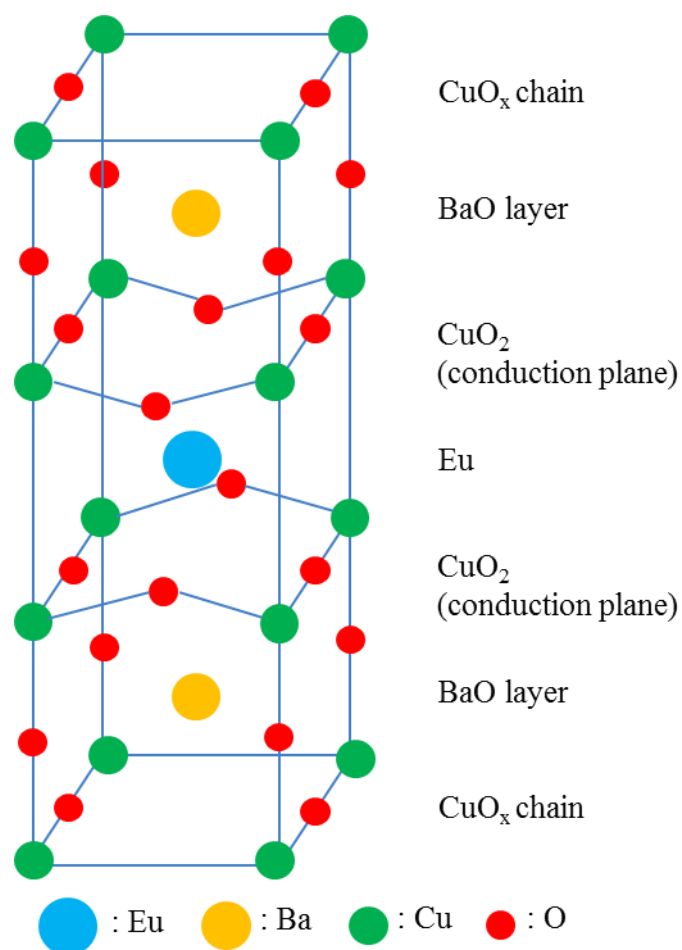


Fig.1.2 Crystal structure of EuBCO

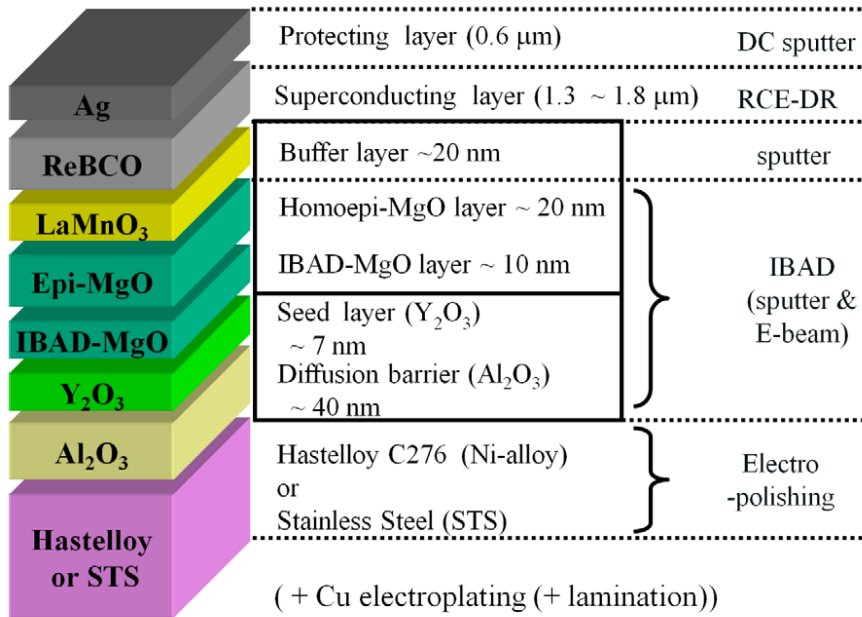


Fig.1.3 A schematic of the architecture for *REBCO* CCs [14]

## II 문헌연구

### II.1 EuBCO의 결정구조

*REBCO*는 페로브스카이트 (perovskite) 결정구조를 기반으로 단위격자 (unit cell) [16]를 형성하고 있다. 페로브스카이트 ( $ABO_3$ ) 단위격자를 3 층으로 적층하여 *EuBCO*의 결정구조를 구성할 수 있는데, A 자리에 Ba, Eu, Ba 원자들을 순서대로 위치시켜 적층하고, B 자리에는 Cu 원자를 위치시킨다. *EuBCO*와 같은 경희토류계 (Light Rare Earth, *LRE*) 원소들의 *LRE*123에서  $LRE^{3+}$  이온이  $Ba^{2+}$

자리를 치환하여 Eu-Ba 간 고용체를 형성하는데, 이는  $\text{Eu}^{3+}$ 와  $\text{Ba}^{2+}$ 의 이온반경이 비슷하기 때문이다.  $\text{Eu}^{3+}$  이온이  $\text{Ba}^{2+}$  자리로 들어가면 여분의 전자가 있게 되고, 그 결과, 전도층인  $\text{CuO}_2$  면에서 홀의 농도가 감소하게 되므로 초전도 특성이 저하된다. 구성된 단위격자에서 음이온 (anion) 인 산소가  $\delta$  값에 따라 2 개 혹은 3 개가 부족하게 되면 그림 1.2 와 같이  $\text{EuBCO}$  단위격자가 형성된다. 단위 격자에서 Cu-O 결합은 면이나 chain 을 이룰 수 있는데, Cu-O 면은 초전도 전류가 흐르는 면으로 쿠퍼 쌍 (cooper pair)을 이루는 전자들이 이 면을 따라서 수송된다. 또 다른 결합인 Cu-O chain 은 이 chain 을 이루는 산소 원자들이 공공(vacancy)이 되어  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  의  $\delta$  값은 0 과 1 사이의 값을 가질 수 있고 이에 따라 결정구조가 정방정 (tetragonal)에서 사방정 (orthorhombic)으로 변화하게 된다.

## II.2 Pulsed laser deposition (PLD) 방법

PLD 법은 새로운 High Temperature Superconductors (HTS) 를 제조하는데 가장 편리하고 효과적인 기술로 알려져 있다 [20]. PLD 법을 이용하여 REBCO 박막을 제조할 경우, Laser 를 이용하여 고체의 REBCO target 을 때리고, target 의 물질들을 표면에서 때내어, plume 을 형성시킨다.  $\text{EuBCO}$  물질로 되어있는 plume 은 가열된 기판의 표면에 target 과 화학적 조성이 같은 물질로 박막을 형성시킨다.

PLD 의 장점은 target 물질과 가까운 박막의 화학적 조성을 형성하고, 오염도가 낮으며, 높은 증착률을 가지고 있다. PLD 방법은 여러 가지 실험적 요소를 변화시키며 고온의 초전도 박막을 제조하는데 유리하다. 이러한 실험적 요소로는 기판의 온도, Laser 의 에너지, 챔버내의 분압, 타겟-기판 사이 거리 ( $D_{TS}$ ), 그리고 산소분압 ( $PO_2$ ) 등이 있다. 고온 초전도 박막을 증착하기 위해서는 적당한 실험적 요소가 필요하다.

PLD 방법의 가장 기본적인 실험 디자인은 다른 진공장비와 유사하다. 진동 챔버, 기판 홀더, 온도 조절 장치, 진공 펌프, target 등의 source 물질 등이 있다. (그림 2.3.1)는 PLD system 의 구조적인 모습이다.

일반적으로 excimer laser 의 경우 Kr, F<sub>2</sub>, He, 그리고 Ne 등이 193-308 nm 까지의 파장을 가지는 pulse 를 만들어 낸다. 일반적으로 에너지 밀도는 1.0 – 2.5 J/cm<sup>2</sup> 를 사용하고, 일정하지 않은 laser 의 가장자리 부분의 영향을 최소화 하기 위해 aperture 를 사용한다. 레이저의 fluence 는 에너지나 초점에 의해 변화된다.

현재까지, 여러 회사들 (Bruker, Fujikura, SuperOx, and Sumitomo) 은 PLD 법을 이용해 장선의 REBCO CCs 를 만들어왔다 [21 - 25]. 2014 년에 Fujikura Ltd. 는 77 K 에서 600 A/cm-w 의  $I_C$  를 갖는 1 km 길이의 GdBCO CCs 를 보고했다 [26]

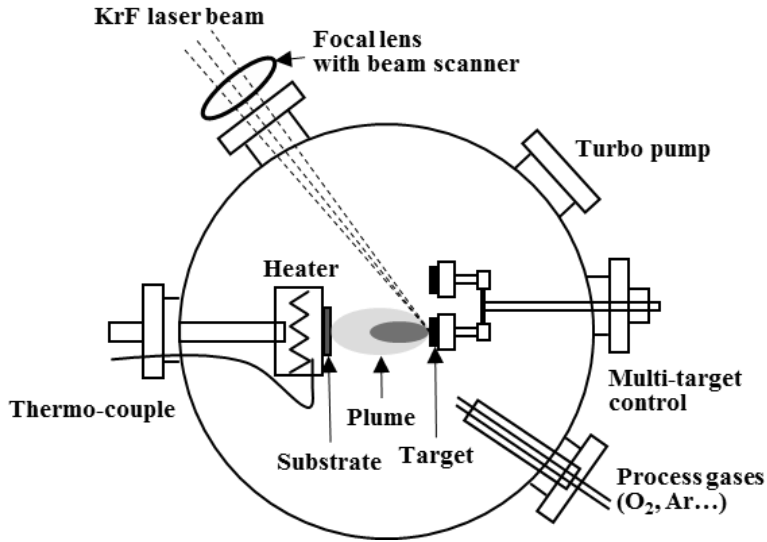


Fig.2.2.1 Schematic of PLD system

### II.3 자속 피닝 메커니즘

*REBCO* 물질들은 제 2종 초전도체로써 상부 임계 자기장 ( $H_{C2}$ )와 하부 임계 자기장 ( $H_{C1}$ ) 이 존재한다.  $H_{C1}$  이하의 영역에서는 제 1종 초전도체와 마찬가지로 마이스너 효과를 나타내지만,  $H_{C1}$ 과  $H_{C2}$  사이에서는 일부의 자기장이 초전도체 내부를 통과하게 된다. 침투한 자기장은 양자화된 자속선으로 존재하게 되는데, 이들의 중심부는 정상상태로 있고, 외부 자기장과 전류에 의해 생기는 로렌츠 힘에 의해서 움직인다. [27] 자속선들이 움직이면 서로 중첩이 되게 되고, 비초전도상태인 영역이 커지게 되어 결국 초전도상태가 깨지게 된다. 따라서, 임계전류밀도 ( $J_C$ ) 를 향상시키기 위해서는 적절한 결함들을 첨가하여 자속선들을

고정해야한다. 그러므로, vortex 고정 기술이  $J_c$  향상의 키이다. 많은 종류의 비초전도상, 전위[28 - 32], 산소공공[33, 34] 쌍정립계[35, 36] 등등의 미세한 석출물들과 같은 결정 결함들이 피닝센터로 작용한다. 하지만  $J_c$  는 자장하에서 온도가 올라감에 따라 급격하게 감소하는데, 이는 intrinsic crystalline anisotropy 와 열적유동성에 의한 것이다.

높은  $J_c$  를 위해서, 자속선들이 로렌츠힘에 의해 움직이지 않도록 강한 피닝센터가 선재 전체에 분산되어 있어야 한다. 결론적으로, 나노크기의 2 차상을 초전도 매트릭스에 첨가함으로써 vortex 피닝 조절을 하는 것이 매우 효율적이다. K. Matsumoto *et al.* [37] 은 인공자속고정점 (APCs) 를 분류했다. 도식적으로 YBCO 박막 내에 APCs 를 그림 2.2.2 에 나타냈다. APCs 로 작용할 수 있는 결함을 차원에 따라 분류하면 다음과 같다; 1 차원 인공자속고정점 (1D-APCs) : columnar defects [38]; 2 차원 인공자속고정점 (2D-APCs) : low angle grain boundaries [26, 39], anti-phase boundaries [40], surfaces of large precipitates [41]; 3차원 인공자속고정점 (3D-APCs) : nanoparticles, second phases. 추가적으로 공공과 같은  $\xi$ 보다 작은 결함 [42], 양이온의 무질서 [43] 또는 희미한 도핑정도 [44] 들은 0D-APCs 에 속한다. 또한 1D-APCs + 3D-APCs 와 같이 차원이 다른 결함들 간의 결함도 가능하다 [45]. APCs와 매트릭스 간의 상호적인 배열또한 고려된다. APCs 는 보통 c-축과 평행하지만 수직인 경우도 있다. [46] 또는 비등방적이기도 하고 [47, 48], 복잡한 배열을 가지기도 한다. [49] 그림.2.2.1 은 1D-APCs 또는 3D-APCs 에 의해 고정된 vortex를 보여준다. 이러한 nanorods의 경우에서 자장의 방향이 기울어지면서, 그리고



nanorods에 의해 고정된 비율이 작아지면서 vortex 는 에너지적으로 안정해진다. 전류가 흐를 때, 자속선들은 로렌츠 힘에 의해  $J_c$  의 감소를 야기하면서 nanorods 로부터 자유로워진다. 하지만, 3D-APCs 같은 경우에는 자속선은 무작위하게 퍼진 나노입자들에 의해 고정된다. 따라서, 3D-APCs 는 1D-APCs 보다 더욱 등방성을 띄는 거동을 보인다.

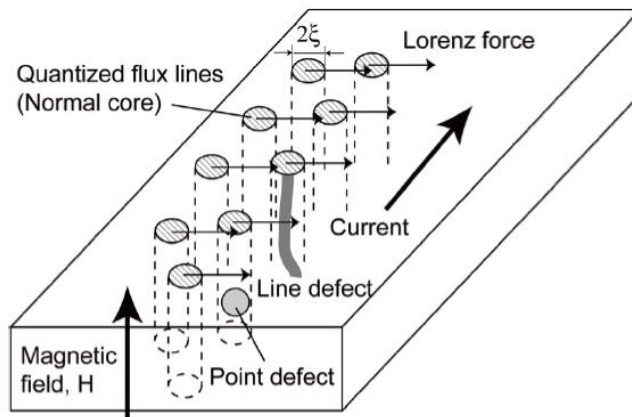


Fig. 2.3.1 Quantized flux lines and flux pinning [27].

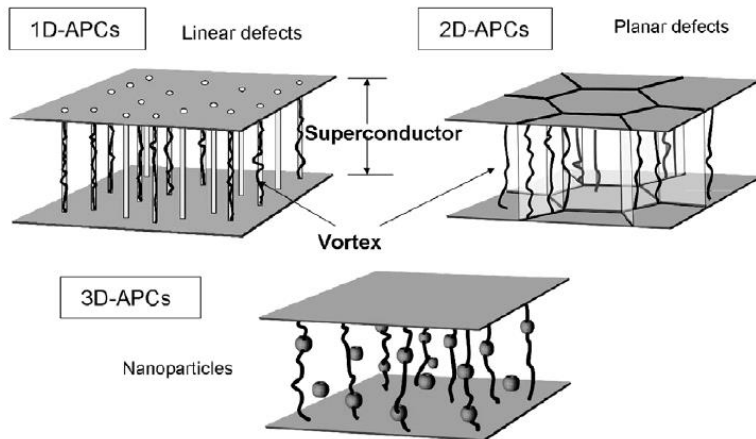


Fig. 2.3.2 Sketch of the dimensionality of artificial pinning centers (APCs): 1D-APCs, 2D-APCs, and 3D-APCs [37]

## II.4 REBCO 초전도 박막의 선행 연구

### II.4.1 1 차원 자속 고정점을 첨가한 REBCO 의 피닝 특성 향상

H. Tobita *et al.* [50] 은 2012 년에 PLD 법으로 증착한 GdBCO 에 1D-APCs 인  $\text{BaMO}_x$  ( $M = \text{metal}$ ) 물질을 첨가하여,  $I_c - B - \theta$  특성을 향상시켰다 [50]. 특히  $\text{BaHfO}_3$  (BHO) 를 첨가한 GdBCO 는 다른  $\text{BaMO}_x$  를 첨가한 GdBCO 보다 높은  $J_c$  값을 보였다. [그림 4.1.1] 최소임계전류 ( $J_{c, \min}$ ) 또한, 다른 물질을 첨가한 GdBCO 보다 BHO 를 첨가한 GdBCO 에서 두께의존성이 더욱 우수하다고 보고했다. [그림 4.1.2] 이러한 차이점을 이해하기 위해서, 미세구조분석을 한 결과, BHO nanrods 가 BZO nanorods 에 비해서  $c$ -축에 더욱 평행하게 나열되어 있었고 크기 또한 더 작았다. 즉, 단위부피 당 피닝센터의 갯수가 많아졌기때문에 피닝효과가 더 커졌다.

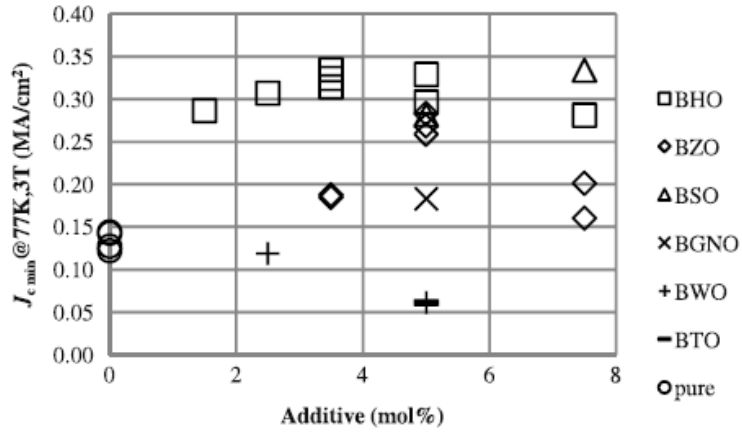


Fig.2.4.1 Additive dependence of  $J_{c, min}$  at 77 K and 3 T for BMO doped GdBCO CCs, compared with pure GdBCO CCs [50].

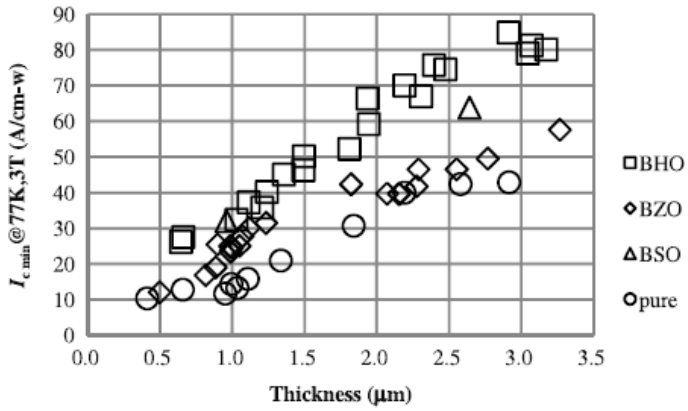


Fig.2.4.2 Thickness dependence of  $I_c$  at 77 K and 3 T for BHO doped GdBCO CCs compared with BSO and BZO doped GdBCO CCs and pure GdBCO CCs [50].

## II.4.2 $RE_2O_3$ 가 첨가된 REBCO 의 피닝 특성 향상

P. Mele *et al.*[51] 은  $Y_2O_3$  가 YBCO 격자 내에 3-D nanoparticles 형태로 존재할 때, APCs 로써의 기능을 할 수 있는지에 대해 연구를 하였다 [48]. 위 연구에서  $Y_2O_3$  조각을 YBCO 타겟위에 붙여, Lambda Physik KrF excimer laser 를 사용해 PLD 법으로  $SrTiO_3$  (STO) 가 완충층으로 사용된 MgO (100) 단결정 기판 위에 증착했다. 도핑하지 않은 YBCO 박막의 임계온도는 90.54 K 이었고, 2.5 vol% 의  $Y_2O_3$  가 도핑 된 YBCO 박막은 89.3 K 으로 약 1.3 K 정도 낮아졌다. 그리고  $J_c$  특성은 4 단자 방법을 이용해 리소그래피로 패터닝한 샘플을 측정했다. 77 K, self-field 에서는 두 샘플 각각 2.25, 2.62 MA/cm<sup>2</sup>, 5T 에서는 0.04, 0.09 MA/cm<sup>2</sup> 의 값을 가졌고, 또한 77K 에서  $F_p^{MAX}$  는 5.69, 7.78 GN/m<sup>3</sup> 을 보였고, 65 K 에서는 18.2, 54.5 GN/m<sup>3</sup> 그리고 40 K 에서는 48.8, 189 GN/m<sup>3</sup> 의 값을 가져, 40 K-77 K, 그리고 0 T-9 T 까지 모든 측정 범위에서 도핑된 박막이 더 좋은 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었고, 결과적으로  $Y_2O_3$  의 3-D APCs 로써의 피닝효과를 규명했다.

또한 D.H. Tran *et al.* [52] 은 STO 단결정 기판 위에  $Gd_2O_3$  를 표면에 160 pulse, 그리고 320 pulse 수로 장식한 후, 그 위에 GdBCO 박막을 PLD 법으로 증착해, 원자력 현미경 (AFM) 을 통해, 대략 10~15 nm 크기의  $Gd_2O_3$  가 STO 표면 위에 관찰되었고, STO 단결정 기판 위에 증착한 GdBCO 와  $J_c$  비교 분석을 하였다. 측정 온도에 따라, 65 K 에서는 160 pulse- $Gd_2O_3$  가 표면 위에 장식된

GdBCO (160-GdBCO) 가 320 pulse-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 표면 위에 장식된 GdBCO (320-GdBCO) 와 pure GdBCO 보다 2.5 T 이하에서  $J_c$  가 더 높은 반면, 77 K 에서는 160-GdBCO 가 320-GdBCO 와 pure GdBCO 보다 1 T 이하에서 더 높은  $J_c$  를 가졌다. 이는 측정 온도에 따른 vortex 의 크기때문이라고 규명하고 있다. 65 K 에서 vortex 크기는 약 7.5 nm 이고 GdBCO/160-pulse Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/STO film 에서 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles 의 평균 직경은 약 15.5 nm 이며, GdBCO/320-pulse Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/STO film 에서 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles 의 평균 직경은 약 10 nm 이다. 그리고 고정되는 vortex 의 수가 160-GdBCO 에서 더 많아 특성 향상이 일어났다고 밝히고 있다.

Table.2.4.1 c-axis parameter and critical temperature ( $T_c$ ) of undoped and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped YBCO films [51].

Sample	c-axis (Å)	$\Delta\omega$ (003) (deg)	$T_c$ (K)	$\Delta T_c$ (K)
YBCO	11.6838	0.233	90.54	2.5
YBCO + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.6814	0.265	89.26	2.54

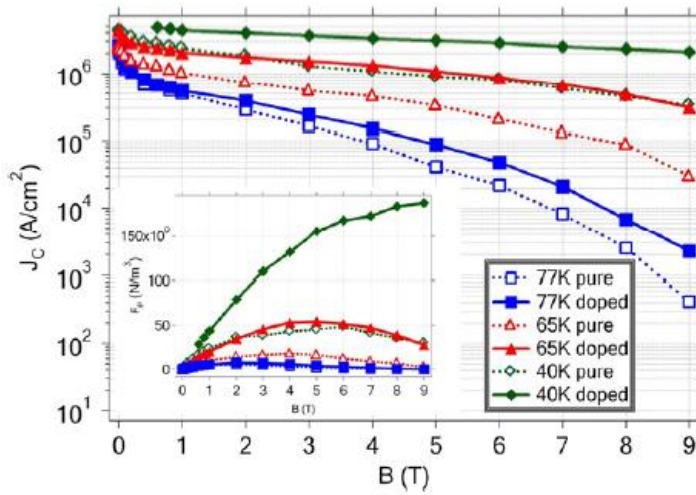


Fig.2.4.3 Magnetic field dependence on critical current density ( $J_c$ ) and pinning force density ( $F_p$ ) of undoped and  $Y_2O_3$  doped YBCO films [51].

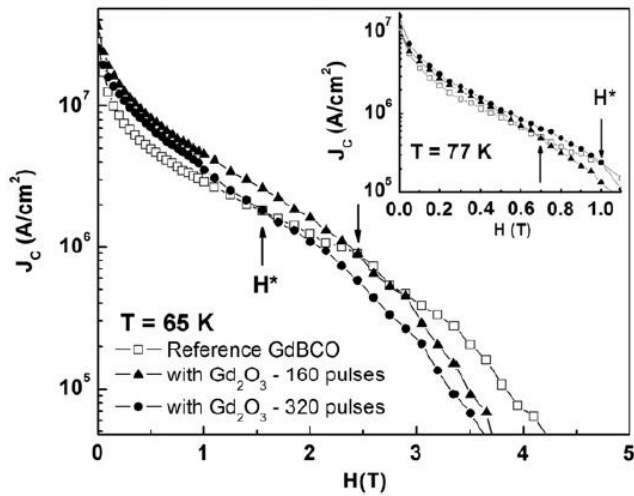


Fig.2.4.4 Magnetic field dependence on  $J_c$  of GdBCO and  $Gd_2O_3$  decorated GdBCO [52].

### II.4.3 Reactive co-evaporation by deposition and reaction (RCE-DR) 공정으로 증착한 REBCO CCs

SuNAM Co., Ltd 의 Jae-Hun Lee *et al.* [14] 은 두 가지 단계로 이루어져 있는 RCE-DR 공정에 대해 소개했다. Gd, Ba, 그리고 Cu 와 같은 금속은  $\text{LaMnO}_3$  가 완충층으로 사용된 IBAD-MgO 기판 위에 저온 그리고 저분압에서 비정질 상태로 e-beam evaporation 에 의해 먼저 증착되고, 이어서 높은  $\text{PO}_2$  에서, 고온의 열처리를 통해 상전이가 일어난다. RCE-DR 공정으로 제조된 GdBCO CCs 는 94.5 K 의 매우 높은  $T_C$  와, 77 K, self-field 에서 794 A/cm-w 의 높은 임계전류 ( $I_C$ ) 를 갖는다. TEM 이미지 분석결과, 공정 특성 상,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  2 차상이 균일하게 퍼져 있어, GdBCO CCs 의 적절한 형성에 기여했다. 또한 120 m/h 의 빠른 속도로 선재를 제조할 수 있다. 이러한 SuNAM 의 RCE-DR 공정은 2 세대 고온 초전도 선재 연구에서 높은 잠재력을 갖고 있다.

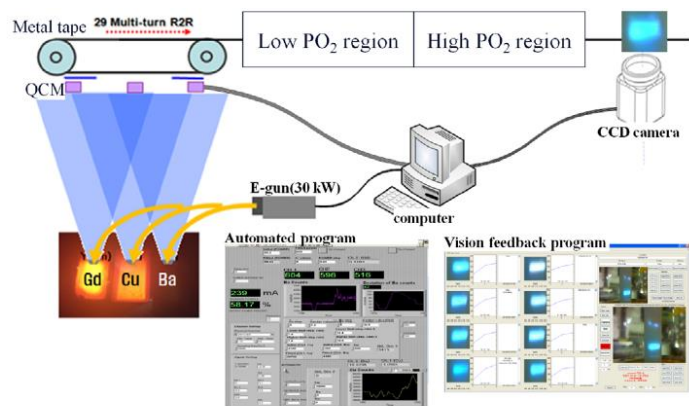


Fig.2.4.5 Schematic diagram of the RCE-DR process and the program of the automated deposition control [14].

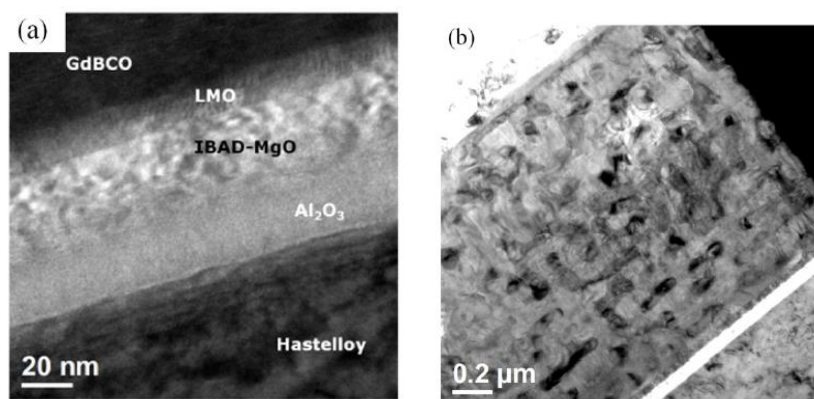


Fig.2.4.6 (a) Cross-sectional TEM image of GdBCO CCs and (b) TEM image focused on the GdBCO layer [14].



## II.4.4 BHO-EuBCO 박막의 두께 변화에 따른 특성 변화

T. Yoshida *et al.* [53] 의 최근 연구에 따르면, KrF excimer PLD 로 증착된 3.5 mol% 의 BHO 가 도핑된 EuBCO 초전도 박막이 BHO-GdBCO 에 비해,  $a/c$ -axis 비율이 더 작고, 즉, 박막이  $c$ -축 방향으로 잘 자라고, 박막의 두께가 두꺼워질수록 이러한 경향이 더욱 더 두드러 진다. 또한  $a$ -axis 를 따라 자란 결정립의 존재는 초전도전류의 흐름을 방해하기 때문에, 두께가 두꺼워 질수록 일어나는 특성저하는 EuBCO 보다 GdBCO 에서 더 크게 일어난다. 또한 일정 두께 이상에서는  $I_c$  가 더 이상 증가하지 않게 되는데, 그림 2.3.1 에서 GdBCO 는 대략 3  $\mu\text{m}$ 에서 포화가 되는 반면, EuBCO 는 3.6  $\mu\text{m}$  까지도 포화가 되지 않음을 알 수 있다. 그리고 그림 2.3.2 는 77 K, 3T 에서 EuBCO 와 GdBCO 의  $J_c$ - $B$ - $\theta$  거동을 나타낸다. 두 그래프의 모양은 서로 유사하고 BHO 가  $B//c$  방향에서 특히 효과적인 자속피닝효과가 나타나 결과적으로  $J_{c, \max}$  ( $0.5 \text{ MA/cm}^2$ )에 근접하는  $0.46 \text{ MA/cm}^2$  인 것을 확인할 수 있었다

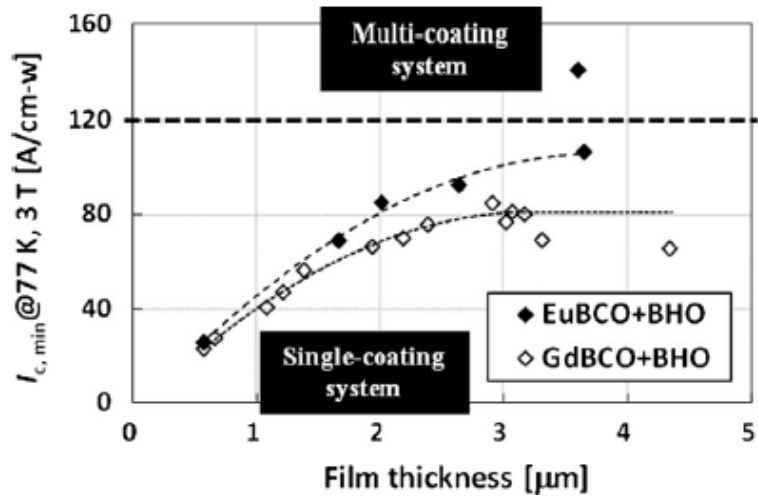


Fig.2.4.7 Thickness dependence on the  $I_{c, \min}$  of BHO-doped EuBCO and BHO-doped GdBCO [53].

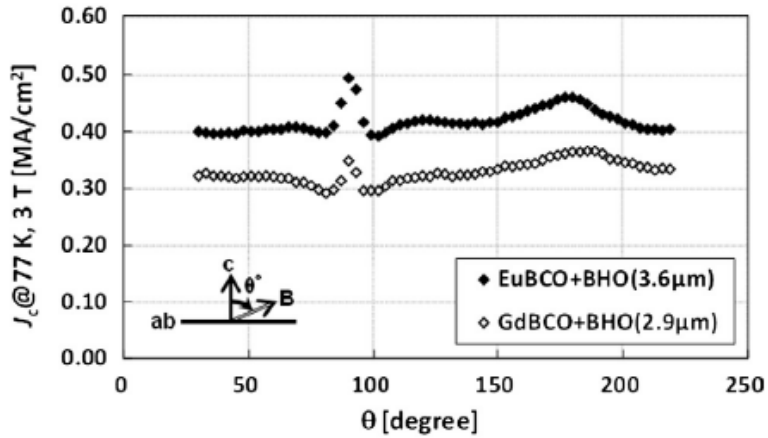


Fig.2.4.8 Angular dependence on the  $J_c$  at 77 K under 3 T of EuBCO and GdBCO [53].

## II.4.5 후열처리를 통한 GdBCO coated conductors (CCs) 의 피닝특성향상

우리 연구실의 Jung-Woo Lee *et al.* [54] 의 보고에 따르면, GdBCO CCs 가 낮은 산소 분압에서 후열처리공정을 통해 피닝특성이 향상될 수 있다고 밝히고 있다 [51]. GdBCO : Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 : 2 의 몰비율로 혼합하여, 지르코니아 볼로 24 시간 동안 볼밀을 한 후, 700-800°C, 다양한 산소분압 (0.3-760 Torr) 에서 2 시간 동안 열처리를 하였다. GdBCO CCs 는 LaMnO<sub>3</sub>/epi-MgO/IBAD MgO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hastelloy (C276) 기판 위에서 성장시켰다. GdBCO CCs 는 RCE-DR 공정을 통해 합성되었고, 그림 2.3.1 에서 볼 수 있듯이, 800°C 에서 300 mTorr 의 PO<sub>2</sub> 에서 5-120 분 간 후열처리를 진행하였다. 5 분 간 후열처리를 한 결과, Gd<sub>2</sub>11 상이 생기며, 임계온도가 89.9 K 에서 93.7 K 으로 증가하였다. 그리고 그림 2.3.2 에서와 같이  $J_{c, \min}$  가 향상되었고,  $B//c$  방향에서 크게 피닝특성이 나타남을 알 수 있었다. 이는 후열처리공정을 통해 유발된  $c$ -축을 따라 생긴 적층 결함 [그림 2.3.3]에 의해 피닝특성이 향상됨을 알 수 있다. 또한 20 K 에서는 0-5 T 모든 범위에서 후열처리를 하지않은 샘플보다  $J_c$  가 높았고, 40, 65 그리고 77 K 에서는 고자장에서 더 높은 값을 가졌다.

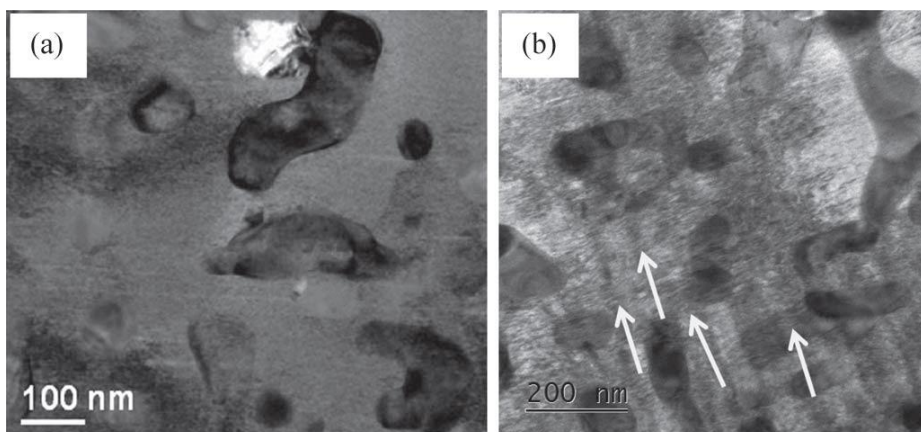


Fig.2.4.9 Cross-sectional TEM images of (a) as-prepared (reference) and (b) post-annealed GdBCO CCs for 5min. The stacking faults piled up along the c-axis of the GdBCO films are indicated by arrows [54].

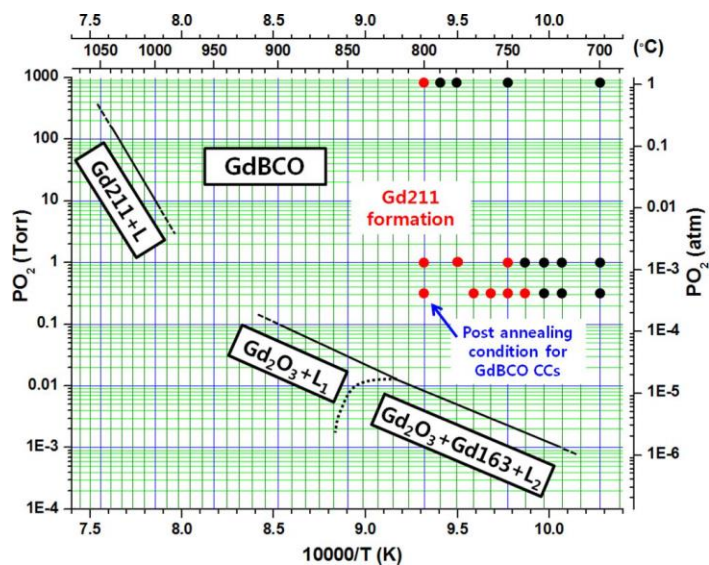


Fig.2.4.10 Post-annealing condition for formation of Gd211 phase [54].

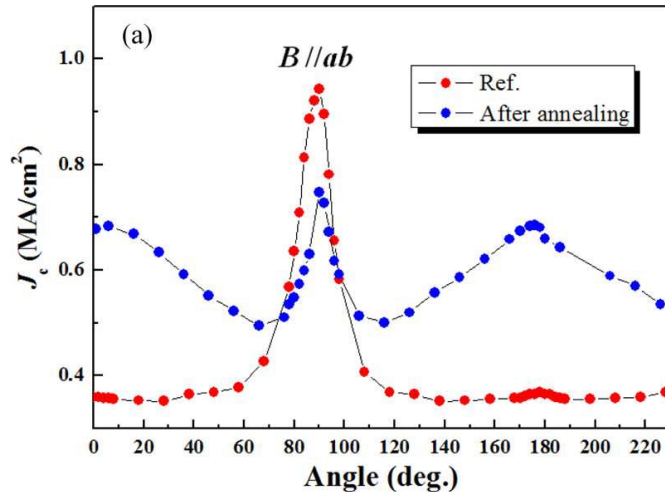


Fig.2.4.11 Angular dependence of  $J_c$  values (a) at 77 K in 1 T for both as-prepared (Ref.) and post annealed GdBCO CCs for 5min [54]

### III 실험방법

#### III.1 시편 준비

##### III.1.1 타겟 제조

본 실험에서는  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (High Purity Co., 99.9%),  $\text{BaCO}_3$  (Cerac., 99.9%)와  $\text{CuO}$  (High Purity Co., 99.9%) 분말 (powder)을 이용하여 일반적인 고상반응법 (Solid-state reaction)으로 EuBCO 타겟을 합성하였다. 각각의 분말들을 화학양론적인 조성에 맞게 정확히 전자저울을 이용하여 정량한 후 지르코니아 볼을 이용하여 24

시간 동안 불밀링 하였다. 밀링 후 880 °C Air 분위기에서 12 시간 동안 하소하였으며 XRD (X-ray diffraction) pattern 분석 결과에서 BaCO<sub>3</sub> 상과 BaCuO<sub>2</sub> 상이 나타나지 않을 때까지 밀링 및 하소를 4회 반복하였다. 이 후, 하소된 EuBCO 분말을 920°C, Ar 99%, O<sub>2</sub> 1% 혼합가스 분위기에서 12 시간 동안 가소결 하였으며 XRD (X-ray diffraction) pattern 분석 결과에서 BaCO<sub>3</sub> 상과 BaCuO<sub>2</sub> 상이 나타나지 않음을 확인하였다. 소결을 위해 유압기를 이용해 주형(mold) 안에 넣고 100 kg/m<sup>2</sup> 의 유압으로 성형한 후 CIP (cold isostatic press)를 사용하여 200 MPa로 압축하였다. 그 후, 만들어진 pellet 을 930°C, Ar 99%, O<sub>2</sub> 1% 혼합가스 분위기에서 12 시간 동안 소결하여 직경 1 inch, 두께 20 mm 의 타겟을 완성하였다.

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 도핑을 위한 sector를 제작하기 위해 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 타겟을 고상반응법으로 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (High Purity Co., 99.9%) 분말을 이용해 1회 24 시간 불밀 후, CIP를 사용해 200 MPa 로 압축 후, 1300°C, Air 분위기에서 소결하여 만들었다. 그리고 완성된 타겟을 몰 분율에 맞게 2, 4, 5, 6, 그리고 8 mol% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 타겟을 각각 3.2° , 6.5° , 8.1° , 9.7° , 그리고 12.9° 의 각도를 갖는 파이형태의 sector를 준비하였다 [그림 3.1.2].

그리고 완충층을 이루는 물질인 CeO<sub>2</sub> 의 RF magnetron sputtering 을 위해 CeO<sub>2</sub> 타겟은 CeO<sub>2</sub> (High Purity Co., 99.9%) 분말을 이용하여 24 시간 불밀 후에, CIP를 사용해 200 MPa 로 압축한 후, 1650°C 에서 4 시간 동안 소결하여 2-inch 타겟을 완성했다.

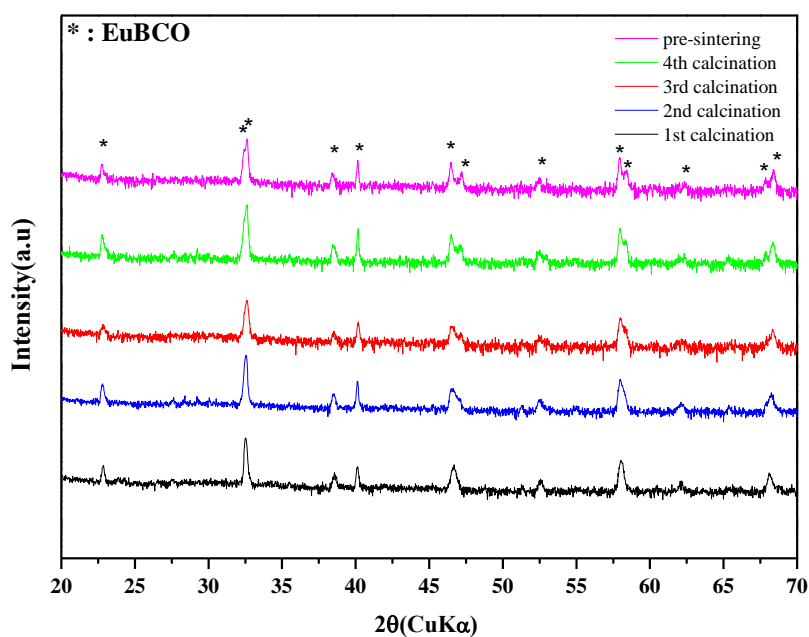


Fig.3.1.1 XRD for EuBCO target synthesized by standard solid state reaction.

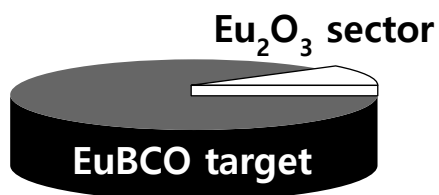


Fig.3.1.2  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  sector attached at the surface of EuBCO target

### III.1.2 MgO (100) 단결정 기판 위 CeO<sub>2</sub> 완충층 제조

EuBCO 박막과 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 첨가된 EuBCO 박막은 CeO<sub>2</sub> 완충층이 증착된 MgO 단결정 기판 위에 증착된다. RF-magnetron sputtering 을 하기 앞서, MgO (100) 단결정 기판 표면에 있는 유기물 및 수산화 마그네슘을 제거를 위해 산소 분위기에서 1000℃ 로 6 시간 동안 열처리를 한다. 그 후에 RF magnetron sputter 를 이용하여 고상반응법으로 제조한 2-inch CeO<sub>2</sub> 타겟을 사용해 타겟과 기판 사이의 거리 ( $D_{TS}$ ): 4 cm 에서 Ar:O<sub>2</sub> =4:1, 10 mTorr 분위기에서 150 W 의 파워로 약 ~100 nm 두께의 CeO<sub>2</sub> 완충층을 증착하였다. 또한 MgO 단결정 위에 증착된 CeO<sub>2</sub> 완충층의 (222) peak 을 제거하기 위해 한 번 더 1000℃로 6 시간 동안 air 분위기에서 열처리를 하면 CeO<sub>2</sub>/MgO 기판이 완성된다.



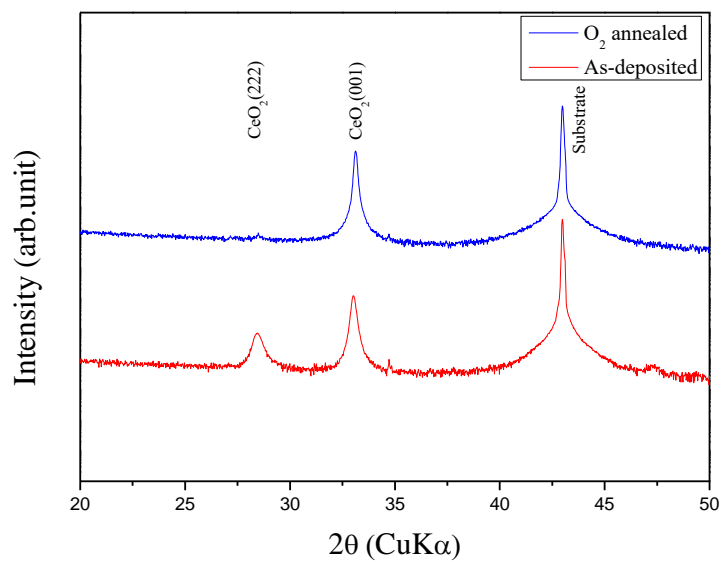


Fig.3.1.3 XRD for as-deposited (red) and oxygen annealed (blue)  $\text{CeO}_2$ -buffered MgO single crystal substrate.

### III.1.3 EuBCO 박막과 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 EuBCO 박막 제조

EuBCO 초전도 박막의 최적의 공정 조건 선정을 위해, 300, 400 그리고 500 mTorr 의  $\text{PO}_2$ , 3.5, 4, 그리고 4.5 cm 의  $D_{TS}$  에서 각각 Lambda Physik KrF excimer ( $\lambda=248\text{nm}$ ) PLD를 이용하여 800°C 에서 8 Hz, 그리고 2 J/cm<sup>2</sup> 의 에너지밀도로 증착하였다. EuBCO 박막은 400 mTorr의  $\text{PO}_2$  와, 4 cm의  $D_{TS}$  에서 증착하였고  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  의 최적의 첨가량을 알기위해 2, 4, 5, 6, 그리고 8 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  를 첨가하여 PLD 법으로 증착하였다. 그리고 박막의 두께 변화에 의한 구조적 및 초전도 특성의 비교 분석을 위해, 박막의 두께는 증착 시간 이외의 인자들의 변화를 최대한 제어하면서 증착시간을 증가시키며 0.5, 1, 1.5, 그리고 2  $\mu\text{m}$  두께의 박막을 증착하였다. 증착된 모든 샘플들은 초전도 결정구조의 변화를 위해, 500°C 로 1 시간 동안 순수 산소 분위기에서 ex-situ 어닐링을 했다.

## III.2 시편의 상 및 초전도 특성 분석

### III.2.1 XRD, SEM 및 TEM 분석

각각 다른 조건에서 증착한 EuBCO 박막의 상을 분석하기 위해서 X-ray 회절 패턴 (X-ray diffraction patterns)을 분석하였다.  $\theta$ - $2\theta$  분석을 독일 Bruker 사의 D8-Advance 장비를 이용하여  $2\theta$  값을 20-70° 사이로 변화 시켜 가며 분석하였다. 또한 박막의 in-plane 및 out-of-plane texture 분석을 위해, X-ray 회절 패턴 (X-ray diffraction patterns)을 분석하였다.  $\phi$ -scan과  $\omega$ -scan을 (103) 면과 (005) 면에 대해서 PANalytical 사의 X'pert Pro 장비와 Rigaku 사의 SmartLab 장비를 이용하여 분석하였다. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped EuBCO 박막의 두께를 분석하기 위해 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscopy) 분석을 ZEISS 사의 MERLIN Compact 장비를 이용하여 분석하였다. 또한 EuBCO 박막 내 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 자속고정점이 초전도 기지 상 안에 어떠한 형태로 포집되어 있는지 분석하기 위해, 집속 이온 빔 (Focused ion beam, FIB)을 이용한 밀링 (SMI3050SE) 으로 샘플을 준비한 후, FEI Tecnai 사의 F20 장비를 이용하여 FE-TEM (Field Emission-Transmission Electron Microscopy) 분석하였다.

### III.2.2 임계온도 및 임계전류밀도 분석

임계온도 ( $T_{C,zero}$ ) 는 초전도 박막 위에 마스크를 이용해 DC sputter 로 silver 전극을 증착한 후, standard 4-point probe 방법으로 측정하였다.  $J_C$ 는 Quantum Design 사의 SQUID magnetometer (MPMS XL-5) 장비를 사용해서 얻은  $M-H$  자기이력곡선을 Bean's model,  $J_C=20*\Delta M/[a/(1-a/3b)]$  ( $a<b$ ) 을 이용해 구했다. 측정은 자기장을 샘플과 수직 방향으로 0~5 T 범위에서 가하며, 20 K, 40 K, 65 K, 그리고 77 K 에서 진행하였다. 또한  $J_C$  의 각도 의존성 분석은  $60\mu m$  의 폭으로 패터닝 한 후, Quantum design 사의 PPMS (model-6000) 를 이용해 분석하였다.

## IV 실험 결과 및 고찰

### IV.1 EuBCO 초전도 박막 증착 공정의 최적화

REBCO 계 초전도 박막의 고 임계전류 특성을 확보하기 위해서는 2 축 배향된 박막을 성장시키는 것이 매우 중요하다. 박막 증착에서 레이저를 타겟에 조사하여 생기는 plasma plume 의 모양을 정하는 주요 인자인  $PO_2$  와  $D_{TS}$  를 변수로 하여 실험을 진행하였다.  $PO_2$  는 300, 400 그리고 500 mTorr 에서 진행하였고,

$D_{TS}$  는 3.5, 4.0, 그리고 4.5 cm 에서 진행하였다. 그림 4.1.1-3 에 나타낸 XRD 패턴 분석을 통해 결정성 및 상을 분석한 결과, 400 mTorr 의  $PO_2$ , 3.5 cm 의  $D_{TS}$  에서 증착한 초전도박과 400 mTorr 의  $PO_2$  와 4 cm 의  $D_{TS}$  에서 증착한 초전도박이  $c$ -축을 따라 잘 성장한 것을 확인 할 수 있었다. 또한 그림 4.1.4 에 나타낸 바와 같이, 400 mTorr 의  $PO_2$  와 4 cm 의  $D_{TS}$  에서 증착된 박막의  $T_{C,zero}$  는 91.5 K 이었고, 500 mTorr 의  $PO_2$  와 4 cm 의  $D_{TS}$  에서 증착된 박막의  $T_{C,zero}$  는 91.2 K 으로, 다른 조건에서 증착된 박막들에 비해 비교적 높은  $T_{C,zero}$  를 보였다. 이 두 박막의  $J_C$ - $B$  특성을 비교해본 결과, 그림 4.1.5 에 나타낸 바와 같이, 자장 하에서 400 mTorr 의  $PO_2$ , 4cm 의  $D_{TS}$  로 증착한 EuBCO 박막이 보다 우수한  $J_C$  특성을 보였다. 이러한  $a$ -axis 픽이 없고  $T_C$  가 91.5 K 으로 가장 높았던  $PO_2$  는 400 mTorr,  $D_{TS}$  는 4 cm 조건이 최적조건임을 알 수 있었으며, 본 조건으로  $Eu_2O_3$  의 첨가량과 두께 변화에 따른 초전도 특성 변화를 규명하기 위한 실험을 수행하였다.

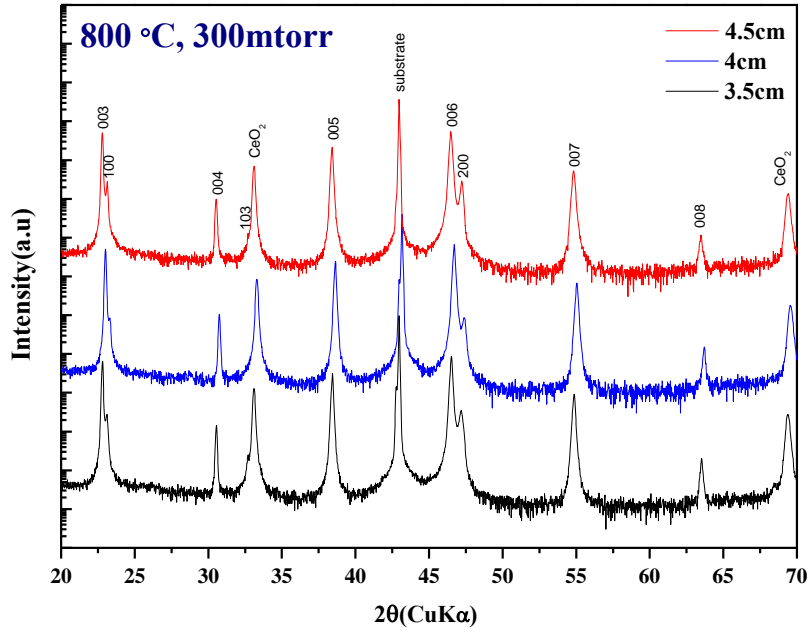


Fig.4.1.1 XRD for EuBCO films deposited by PLD at  $PO_2$  of 300 mTorr.

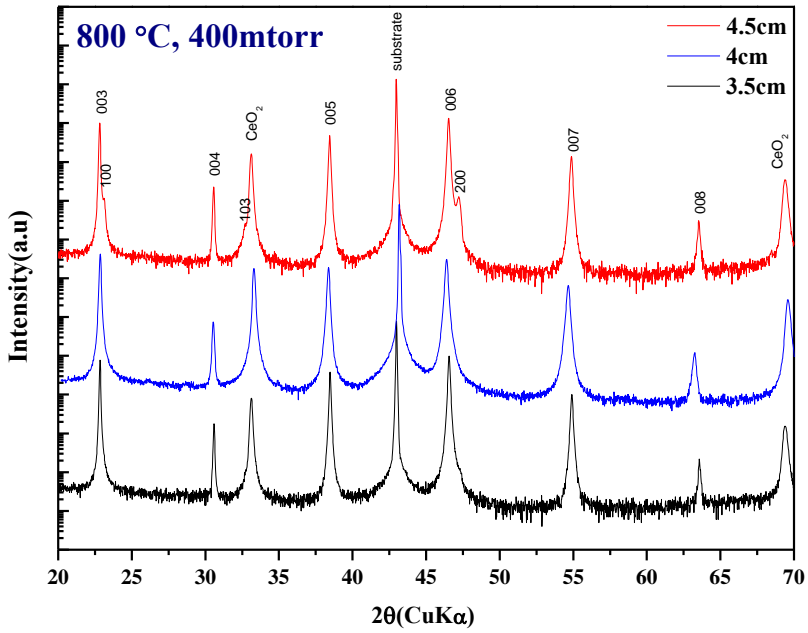


Fig.4.1.2 XRD for EuBCO films deposited by PLD at  $PO_2$  of 400 mTorr.

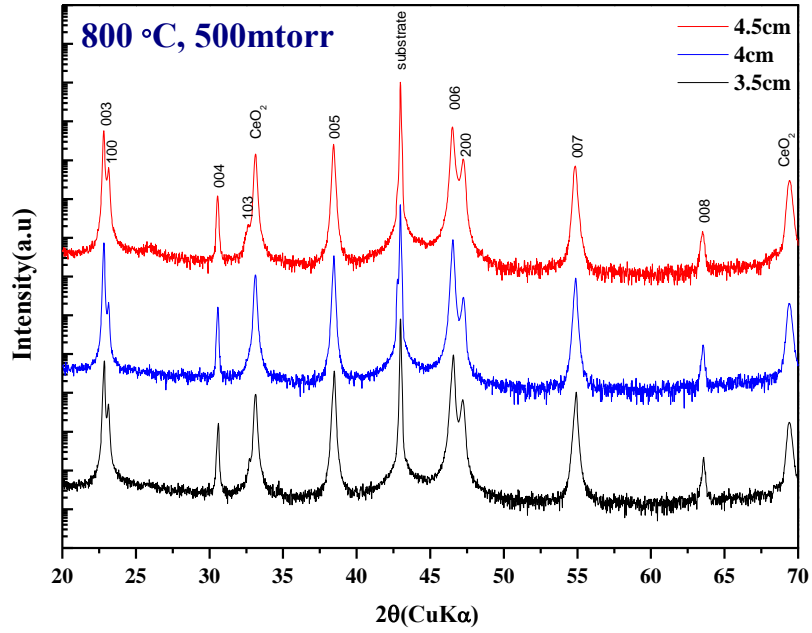


Fig.4.1.3 XRD for EuBCO films deposited by PLD at  $PO_2$  of 500 mTorr.

Table.4.1.1 Critical temperature (K) of EuBCO films deposited by PLD at various conditions.

$PO_2$ (mTorr) / $D_{TS}$ (cm)	300	400	500
3.5	90.7(7)	90.5(8)	89.9(9)
4	89.6(3)	91.5(2)	91.2(2)
4.5	89.9(5)	90.0(5)	89.7(8)

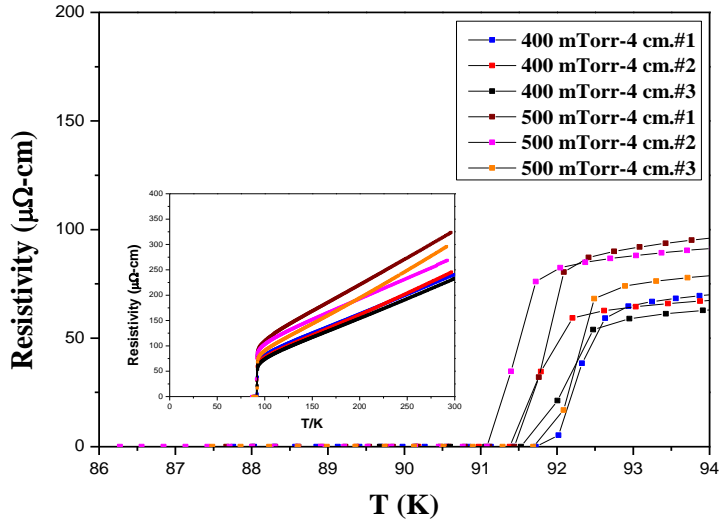


Fig. 4.1.4 Resistivity vs Temperature plot of EuBCO deposited by PLD at 800°C,  $D_{TS}$  of 4 cm,  $PO_2$  of 400 mTorr & 500 mTorr.

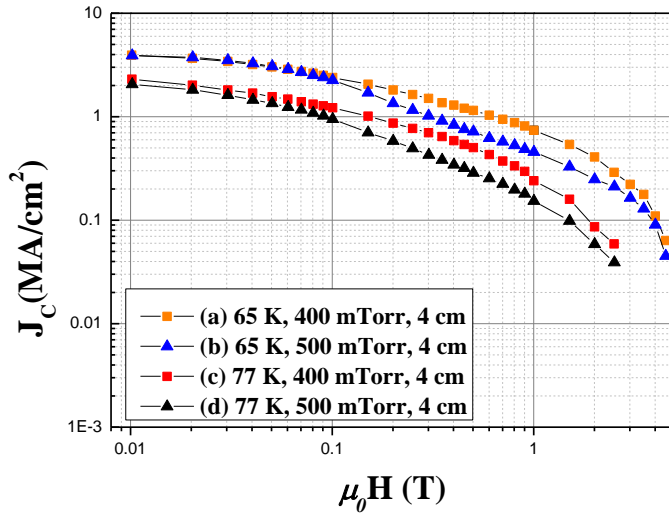


Fig. 4.1.5 Magnetic field dependence on critical current density ( $J_C$ ) of EuBCO films deposited by PLD at  $PO_2$  of (a) 400 mTorr and (b) 500 mTorr at 65 K, and at  $PO_2$  of (c) 400 mTorr and (d) 500 mTorr at 77 K for  $D_{TS}$  of 4 cm.



## IV.2 박막 내 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 첨가량의 최적화

$\text{EuBCO}$  초전도 박막의 기지상 내에서  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  의 최적의 첨가량을 규명하기 위해 예비실험을 진행하였다.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  를 첨가하지 않은 박막과, 2, 그리고 5 mol% 를 첨가한 박막의 초전도 및 구조적 특성을 관찰한 결과, 그림 4.2.1 에서 알 수 있듯이, XRD 패턴 분석 결과 모든 박막에서 기판과 완충층 그리고  $\text{EuBCO}$  의  $c$ -축 픽 이외에는 관찰되지 않았다. 그림 4.2.2 에 나타난 바와 같이, 첨가량이 커질수록 상온비저항이 커지고  $T_{C,zero}$  가 낮아지는 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이와 같이  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  의 도핑량에 따라 특성 변화가 나타나는 것을 확인한 후, 좀 더 체계적인 실험을 위해 2, 4, 5, 6, 그리고 8 mol% 를 첨가하여 여러 구조 및 초전도 특성을 분석하였다.

그림 4.2.1 에 나타난 바와 같이, XRD 패턴 분석을 통해 모든 시료가 2 축 배향성을 보이며 성장 한 것을 확인 할 수 있었다. 또한 그림 4.2.4 에 나타난 R-T 곡선을 통해  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  의 첨가량이 증가할수록 상온비저항 값이 증가하는 경향성을 나타냈다. 그리고  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  첨가를 하지 않은 샘플이 91.5 K 으로 가장 높은  $T_{C,zero}$  를 보였고, 2, 4, 5, 6 그리고 8 mol% 샘플에서  $T_{C,zero}$  는 89.5, 88.4, 87.9, 87.3 그리고 86.4 K 의 값을 각각 나타내 첨가량이 증가할수록  $T_{C,zero}$  가 낮아지는 경향성을 보였다. 이는 첨가된  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가  $\text{EuBCO}$  기지 상과 lattice misfit 으로 인한 strain 효과에 의한 것임을 선행 연구 [55-59]를 통해 추론할 수 있다. 하지만, 그림 4.2.5 에 나타난 바와 같이,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  가 첨가된  $\text{YBCO}$  에 대한 연구

[59] 와 비교하였을 때  $T_{C,zero}$  감소가 더 크다. YBCO 기지 상 안의  $Y_2O_3$  나노입자의 크기 ( $\sim 8$  nm) 보다 EuBCO 기지 상 안의  $Eu_2O_3$  나노입자의 크기 ( $\sim 25$  nm) 가 크므로, 단위부피 당 2 차상의 표면적은  $Y_2O_3$  가 더 넓기 때문에 strain 은 YBCO 에서 더 크게 된다. 따라서  $T_{C,zero}$  의 감소도 YBCO 에서 더 커야하지만,  $Eu_2O_3$  에 의한  $T_{C,zero}$  의 감소가 더 컸다. 이러한 결과는 우리 연구실의  $Gd_2O_3$  가 첨가된 GdBCO 의 선행 연구 결과 [55] 와 비슷하다. 이는 solid solution 을 형성하지 않는 YBCO 와는 달리,  $Gd^{3+}$  또는  $Eu^{3+}$ 이  $Ba^{2+}$  와 이온반경이 비슷하여 GdBCO 또는 EuBCO 에서 solid solution 을 형성하고 홀농도가 감소함으로써 기지 상 자체의 초전도성이 열화된 것으로 사료된다 [60]. 그러나 실험적으로 solid solution 에 의한 특성 저하인지 확증하기 위하여, TEM cross-sectional image 분석 및 Energy dispersive spectroscopy 분석이 요구된다.

in-plane 및 out-of-plane texture 분석 결과,  $T_{C,zero}$  거동과 동일하게 첨가량이 많을수록 texture 특성이 저하되는 경향을 보였다. 이는  $Eu_2O_3$  가 EuBCO 격자 내에서 결함으로 작용하기 때문에 격자 뒤틀림을 유발시켜, texture 특성이 저하된 것으로 사료된다 [그림 4.2.3].

또한 MPMS SQUID magnetometer 로 자기이력곡선을 측정하여 자장 인가시 Bean's model 을 통해 magnetic  $J_C$  를 계산한 결과, 20 K, 1 T 에서  $Eu_2O_3$  를 첨가 하지않은 EuBCO 박막의  $J_C$  는  $5.11 \text{ MA/cm}^2$ , 2 mol% 의  $Eu_2O_3$  이 첨가된 EuBCO 는  $5.64 \text{ MA/cm}^2$ , 4 mol% 의  $Eu_2O_3$  이 첨가된 EuBCO 는  $7.59 \text{ MA/cm}^2$ , 5 mol% 의  $Eu_2O_3$  이 첨가된 EuBCO 는  $6.53 \text{ MA/cm}^2$ , 6 mol%  $Eu_2O_3$  첨가된 EuBCO 는

5.74 MA/cm<sup>2</sup>, 그리고 8 mol% 의 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 첨가된 EuBCO 는 4.84 MA/cm<sup>2</sup> 의 값을 나타내, 20 K, 1 T 에서 4mol% 의 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 첨가된 박막이 가장 큰  $J_C$  를 보였다. 또한, 20 K, 3 T 에서 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 첨가하지 않은 박막은 2.78 MA/cm<sup>2</sup>, 2 mol% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가된 박막은 3.08 MA/cm<sup>2</sup>, 4 mol% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가된 박막은 4.01 MA/cm<sup>2</sup>, 5 mol% 의 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 첨가된 박막은 3.50 MA/cm<sup>2</sup>, 6 mol% 의 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 첨가된 박막은 3.20 MA/cm<sup>2</sup>, 그리고 8 mol%의 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 첨가된 박막은 2.77 MA/cm<sup>2</sup> 로 3 T 에서도 4 mol% 의 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 첨가된 EuBCO 박막의  $J_C$  가 가장 높았다. 그리고 20 K, 4 T 에서도 역시 각각 2.34, 2.45, 3.11, 2.72, 2.59, 그리고 0.59 MA/cm<sup>2</sup> 의 값을 보여 역시 4 T 에서도 4 mol%의 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 첨가된 박막이 가장 높은 특성을 보였다. 40 K 에서도 20 K 와 같은 경향성을 보였다. 40 K, 1, 3, 그리고 4 T 에서 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 0, 2, 4, 5, 6 그리고 8 mol% 첨가된 박막은 각각, 2.48, 2.61, 3.55, 2.77, 2.60 그리고 1.72 MA/cm<sup>2</sup> 의 값과, 1.29, 1.23, 1.84, 1.38, 1.44, 그리고 0.18 MA/cm<sup>2</sup>, 을 가졌다. 또한 65 K, 1 T 에서는 각각 0.7, 0.6, 0.8, 0.5, 0.7, 0.1 MA/cm<sup>2</sup> 특성을 보였다. 마지막으로 77 K, 1 T 에서 각각 0.29, 0.02, 0.11, 0.10, 0.11, 0.04 MA/cm<sup>2</sup> 의 값을 가졌다. 이는 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자가 저온에서 자속고정점으로 작용하여, 자장의존성을 감소시키는 역할을 하고, 비교적 고온에서는 효과적으로 피닝특성향상을 하지 못한 것으로 사료된다.

$F_p^{MAX}$  또한 4 mol% 의 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 첨가된 박막이 20 K 에서 124.96 GN/m<sup>3</sup>, 40 K 에서 55.39 GN/m<sup>3</sup>, 65 K 에서 8.99 GN/m<sup>3</sup> 의 값을 보여 첨가하지 않은 박막보다 높은 값을 가졌지만 77 K 에서는 1.30 GN/m<sup>3</sup> 로, 첨가하지 않은 박막의 2.68 GN/m<sup>3</sup> 보다

낮은 값을 보였다. 즉, 고정된 vortex 를 다시 움직이게 하기 위해 필요한 힘이 더 커졌음을 의미하므로, 4 mol% 에서 피닝효과가 가장 우수한 것을 알 수 있었다.

Accommodation field ( $H_{acc}$ )는  $J_C(H_{acc}) = 0.9 \cdot J_C(0)$  로 정의된다.  $H_{acc}$  는 log-log  $J_C$ - $B$  plot 에서  $J_C$  가 감소하지 않고 일정한 것처럼 보이는 plateau region 이 끝나는 지점으로, 이 영역에서는 vortex 들이 각각 개별적으로 자속고정점에 고정되어 있다. 즉,  $H_{acc}$  가 클수록 저자장에서 자장의존성이 낮다는 것을 의미한다. 표 4.2.3 에 나타난 바와 같이, 4 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가된 EuBCO 는 20 K 에서 0.2 T 로 가장 높은 값을 보였다. 또한 20 K 에서 급격히 증가하는 것을 알 수 있는데, 이 결과는 Ijaduola et al. [61] 의  $\text{Y}_2\text{O}_3$  가 첨가된 YBCO 박막에 대한 연구 결과와 유사한 것을 알 수 있다. 그리고, plateau region 이 끝나면 대략 0.1 – 1 T 범위에서는 개별적으로 강하게 피닝되어 있던 vortex 들이 서로 상호작용을 하기 시작하며 flux creep 이 일어나게 되고, 결과적으로  $J_C$  의 감소가 일어난다.

Vortex 들이 서로 상호작용을 하기 시작하면, log-log plot 에서,  $J \sim B^{-\alpha}$  의 power law 를 따르는 power law region 이 나타난다. 따라서  $\alpha$ -value 가 낮을수록 저 자장 (약 0.1~1 T) 에서 피닝이 효과적으로 일어났음을 의미한다.  $\alpha$ -value 는 PLD, MOD, MOCVD, 그리고 RCE-DR 등 공정에 따라 달라지며, 초전도 물질, 자속고정점의 종류, 그리고 첨가량 등에 의해서도 달라진다[표.4.2.5]. 4 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가된 EuBCO 박막이 20 K 에서 0.20, 40 K 에서 0.21, 65 K 에서 0.28 로 가장 낮은 값을 보였다. 하지만 표. 4.2.5 에 나타난 바와 같이, 77 K 에서는  $\alpha$ -value 가 향상되었던 기존의 선행연구들

[45, 68-86]과는 달리, EuBCO 박막에  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  를 첨가했음에도 불구하고 0.53 의  $\alpha$ -value 를 보여  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가되지 않은 박막의 0.6 과 비교해서 크게 향상되지는 않았음을 알 수 있다. 위  $T_c$  결과에서도 알 수 있듯이,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  에 의한 EuBCO 기지 상 자체의 초전도성의 열화가 크고, 첨가된 나노 입자의 크기가 다른 연구의 나노입자보다 크기 때문에 단위 부피 당 strain effect 가 작아져 비교적 고온에서 피닝효과가 떨어졌기 때문에 이러한 결과를 보인다. 하지만  $T_c$  와 멀어지면, 즉 측정온도가 낮아질수록 vortex 들의 열적활성화 에너지는 작아지기 때문에 피닝효과는 커지고, 초전도성의 열화가 작아지므로, 저온에서  $\alpha$ -value 가 향상되었음을 알 수 있다. 결과적으로  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  는 특히 저온 (20, 그리고 40 K) 에서 효과적인 피닝 특성을 가지는 것을 규명할 수 있었으며, 4 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 최적의 첨가량을 규명할 수 있었다.

또한, TEM 분석을 통해, 약 10 - 25 nm 크기의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 EuBCO 초전도 매트릭스 내에 존재하는 것을 이미지와 Fast fourier transformation (FFT) 패턴 분석을 통해 확인하였다.

P. Mele et al, [87] 은 APCs 가 첨가되었을 때 자속피닝의 향상과 초전도성의 열화 두가지 효과가 동시에 나타나며 피닝특성이 최대화되는 최적의 첨가량 존재한다고 밝히고 있다. 그리고 이러한 결과는 많은 연구[55, 59, 71, 78, 85, 88-93]에서 보고되었다. 본 연구에서 첨가물에 의한 strain effect 에 의해 피닝효과가 나타나는 반면,  $T_c$  의 감소와 같은 초전도성의 열화와 2 차상의 존재로 인한 초전도 기지 상 비율의 감소가 있다.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  를 첨가한 YBCO 에 대한 선행연구에서, 65, 그리고 77 K 에서도 피닝효과가

나타나는 반면, 본 연구와 유사한 경향을 보이는 우리 연구실의 Won-Jae Oh et al. [55] 의 선행연구에서  $Gd_2O_3$  가 첨가된 GdBCO 에서는 저온인 20, 그리고 40 K 에서만 향상된 피닝 특성이 나타났다. 이는 앞서 설명하였듯이,  $Y_2O_3$  나노입자의 크기가  $Gd_2O_3$  나노입자의 크기보다 더 작으므로,  $Y_2O_3$  나노입자의 단위부피당 표면적이 증가하게 되고 결과적으로 더 큰 strain effect 를 야기한다. 따라서 비교적 고온인 65, 그리고 77 K 에서도 피닝효과를 나타낸다고 보고하였다. 선행연구에는 없지만, 4 mol% 의  $Eu_2O_3$  가 첨가된 EuBCO 가 저온에서 피닝특성이 나타나는 이유는 측정온도가 낮아짐으로써  $T_C$  와 멀어지면서 초전도성의 열화가 상대적으로 작아지기 때문인 것으로 사료된다.

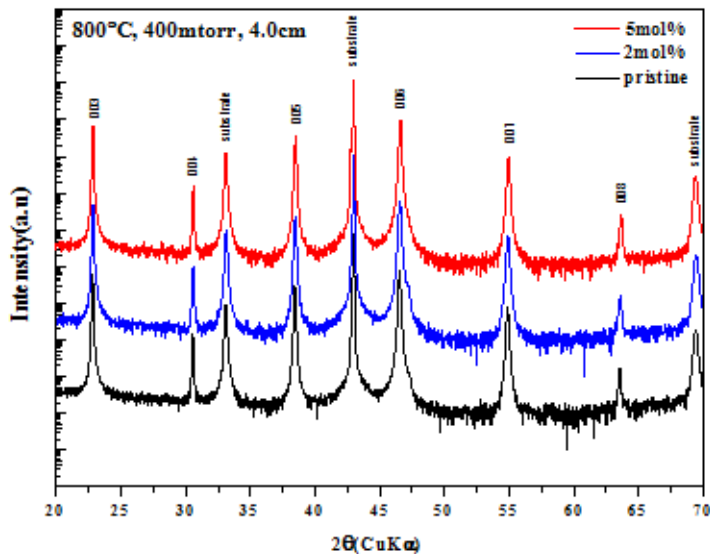


Fig.4.2.1 XRD for undoped and  $Eu_2O_3$ -doped EuBCO films.

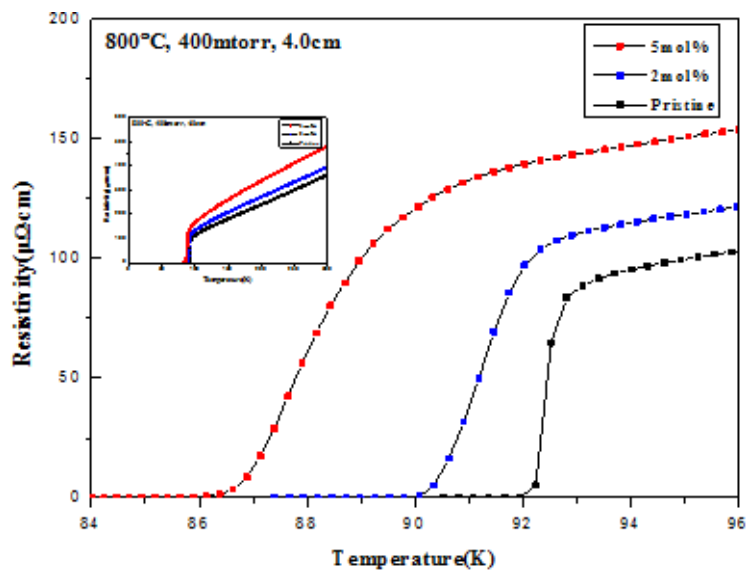


Fig.4.2.2 The  $\rho$ - $T$  curves for undoped and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped EuBCO films.

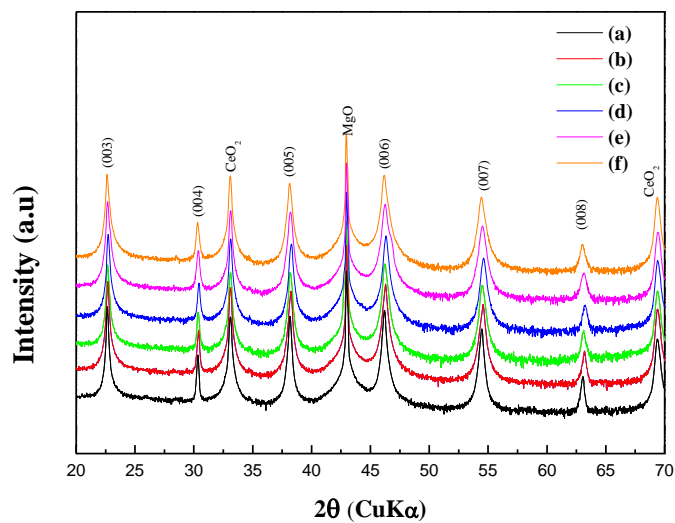


Fig.4.2.3 XRD for (a) undoped, (b) 2 mol%, (c) 4 mol%, (d) 5 mol%, (e) 6 mol% and (f) 8 mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped EuBCO films by PLD.

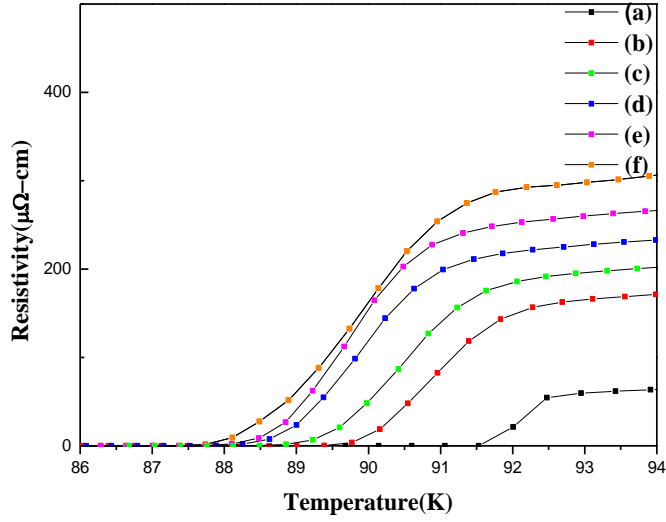


Fig.4.2.4 The  $\rho$ - $T$  curves for (a) undoped, (b) 2 mol%, (c) 4 mol%, (d) 5 mol%, (e) 6 mol% and (f) 8 mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped EuBCO films by PLD.

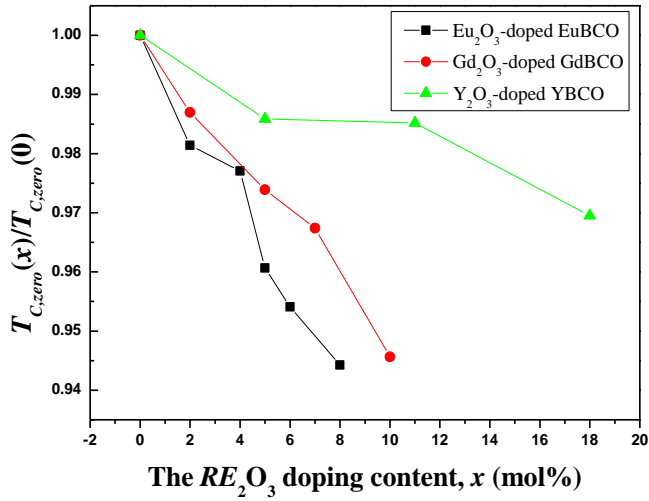


Fig.4.2.5 The normalized  $T_{C,zero}$  plot for  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped EuBCO,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  doped GdBCO, and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped YBCO.



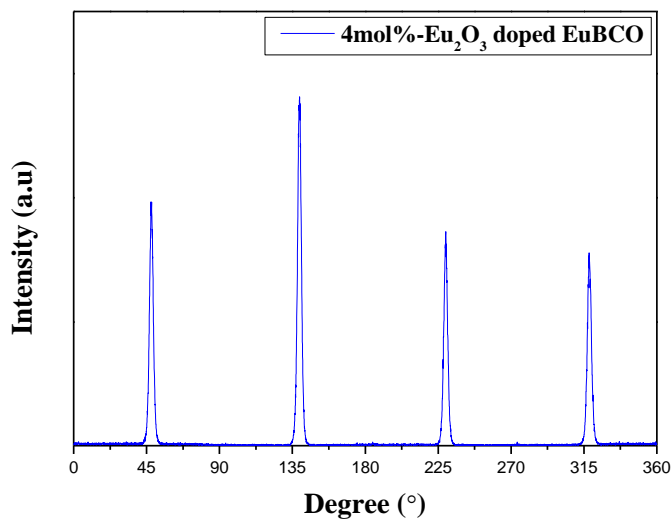


Fig.4.2.6 The in-plane ( $\Delta\phi$ ) plot for 4 mol% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped EuBCO.

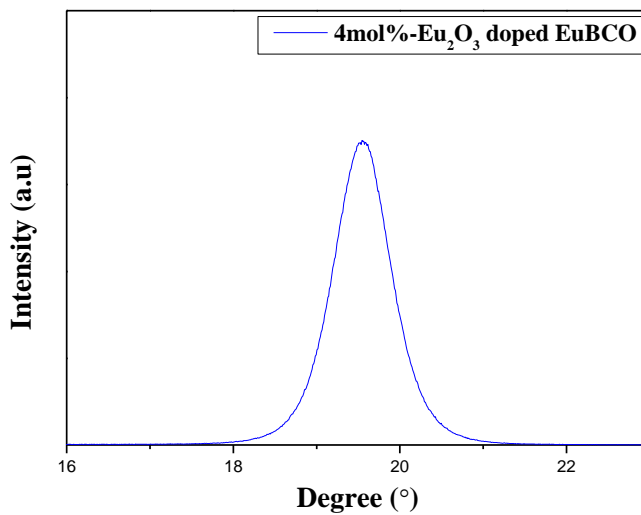


Fig.4.2.7 The out-of-plane ( $\Delta\omega$ ) plot for 4 mol% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped EuBCO.

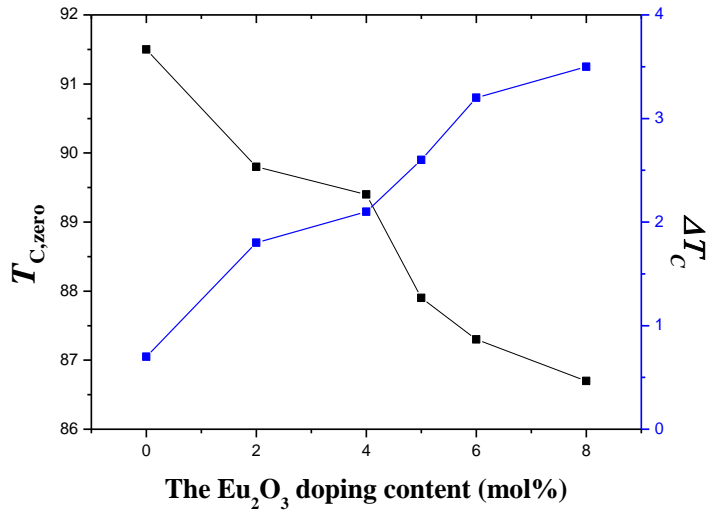


Fig.4.2.8 Critical temperature and  $\Delta T$  ( $T_{C, \text{onset}} - T_{C, \text{zero}}$ ) versus doping contents.

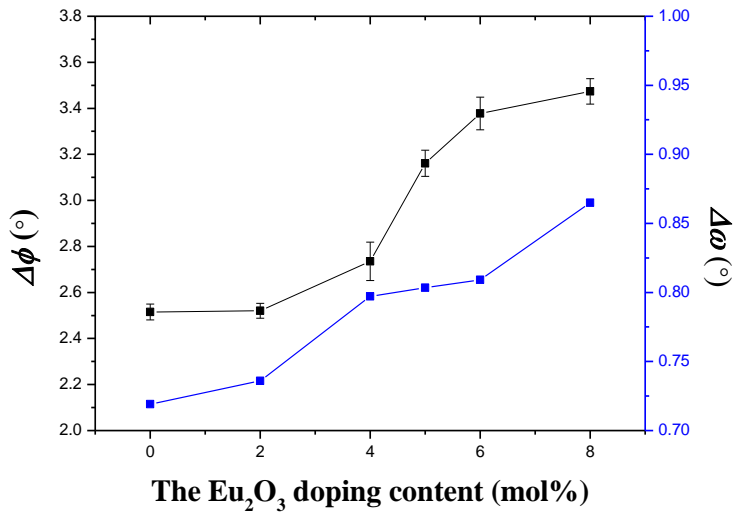


Fig.4.2.9  $\Delta\phi$  and  $\Delta\omega$  versus various doping contents of EuBCO films.

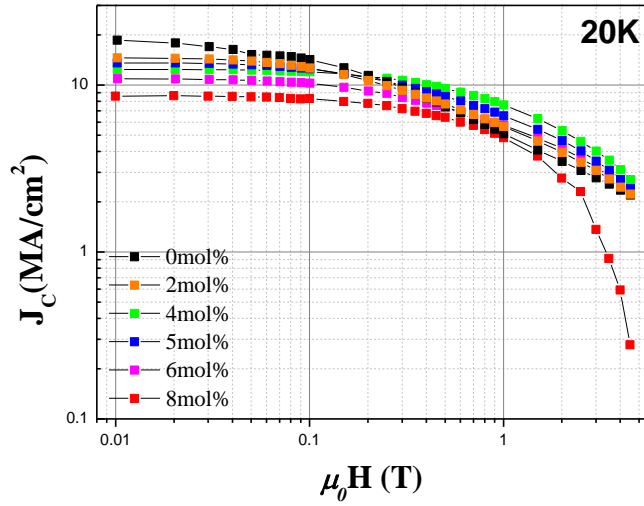


Fig.4.2.10 Magnetic field dependence on critical current density ( $J_C$ ) of undoped and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped (2, 4, 5, 6 and 8 mol%) EuBCO films at 20 K.

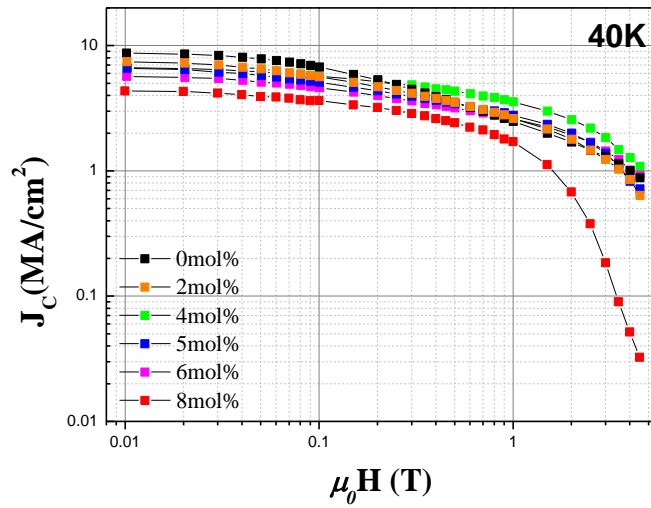


Fig.4.2.11 Magnetic field dependence on critical current density ( $J_C$ ) of undoped and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped (2, 4, 5, 6 and 8 mol%) EuBCO films at 40 K.

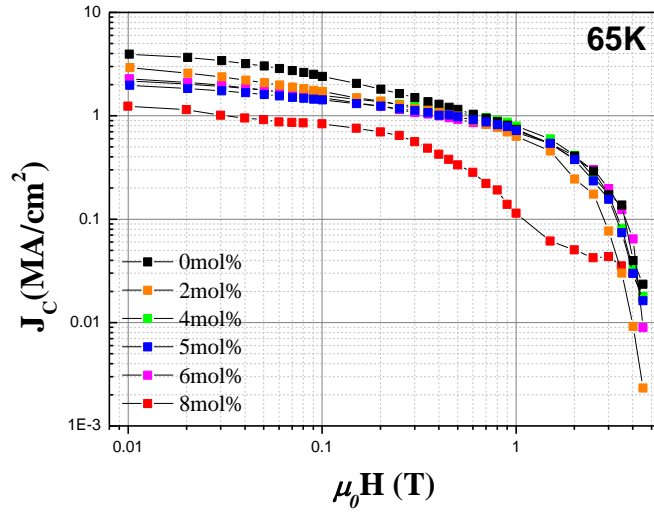


Fig.4.2.12 Magnetic field dependence on critical current density ( $J_C$ ) of undoped and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped (2, 4, 5, 6 and 8 mol%) EuBCO films at 65 K.

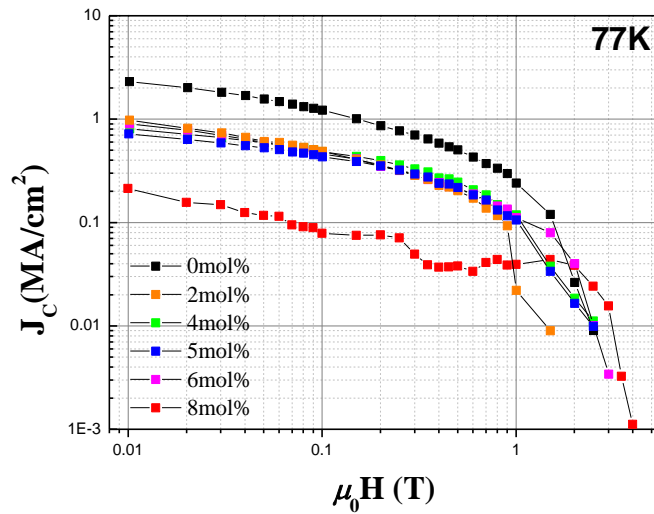


Fig.4.2.13 Magnetic field dependence on critical current density ( $J_C$ ) of undoped and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped (2, 4, 5, 6 and 8 mol%) EuBCO films at 77 K.

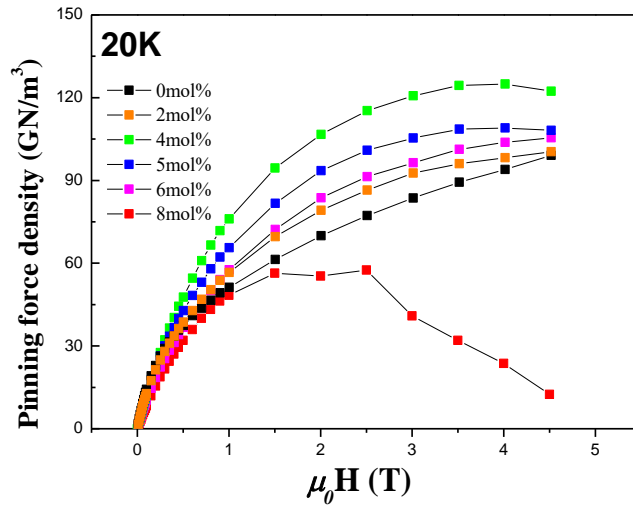


Fig.4.2.14 Magnetic field dependence on pinning force density of undoped and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped (2, 4, 5, 6 and 8 mol%) EuBCO films at 20 K.

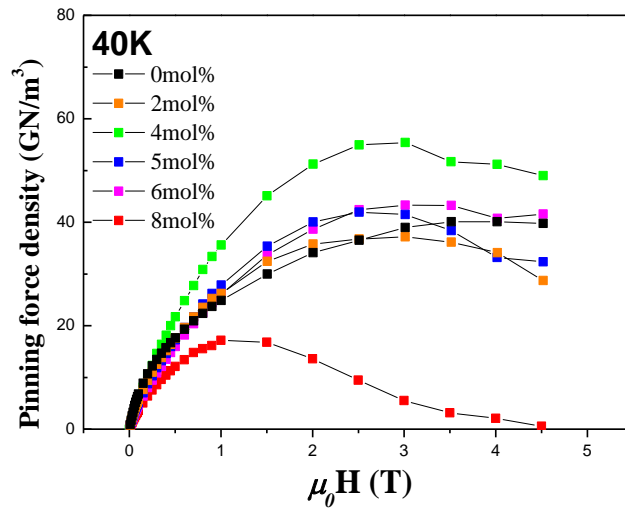


Fig.4.2.15 Magnetic field dependence on pinning force density of undoped and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped (2, 4, 5, 6 and 8 mol%) EuBCO films at 40 K.

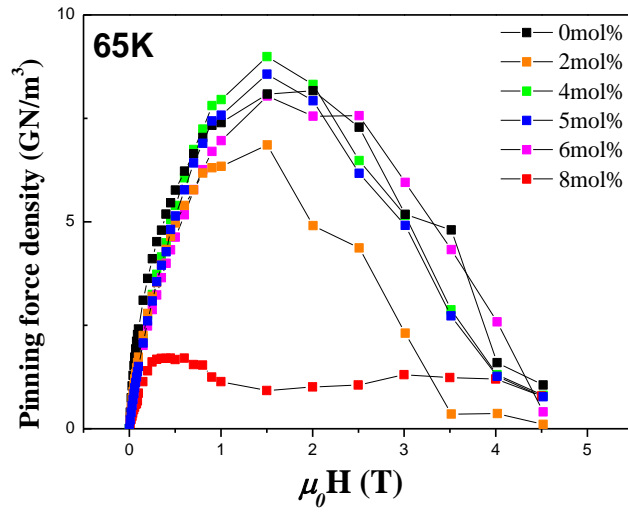


Fig.4.2.16 Magnetic field dependence on pinning force density of undoped and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped (2, 4, 5, 6 and 8 mol%) EuBCO films at 65 K.

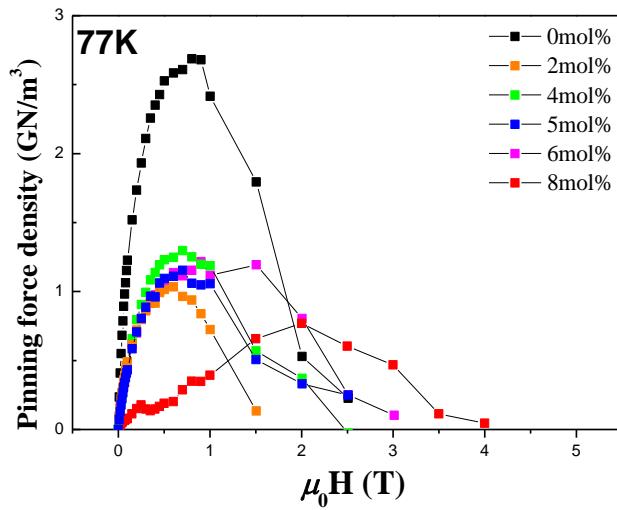


Fig.4.2.17 Magnetic field dependence on pinning force density of undoped and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped (2, 4, 5, 6 and 8 mol%) EuBCO films at 77 K.

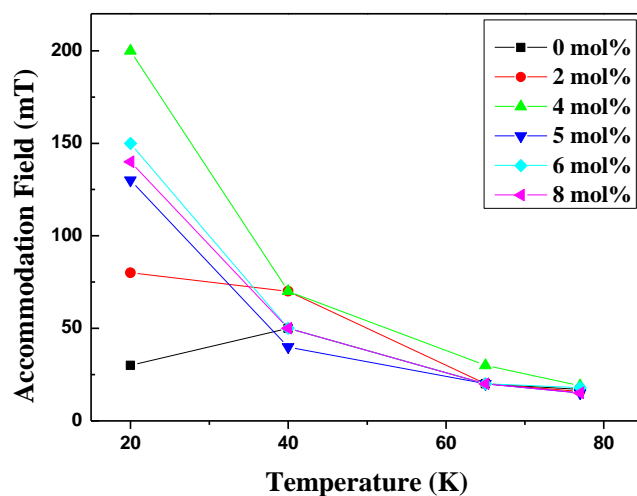


Fig.4.2.18 The accommodation field of undoped and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped EuBCO films.

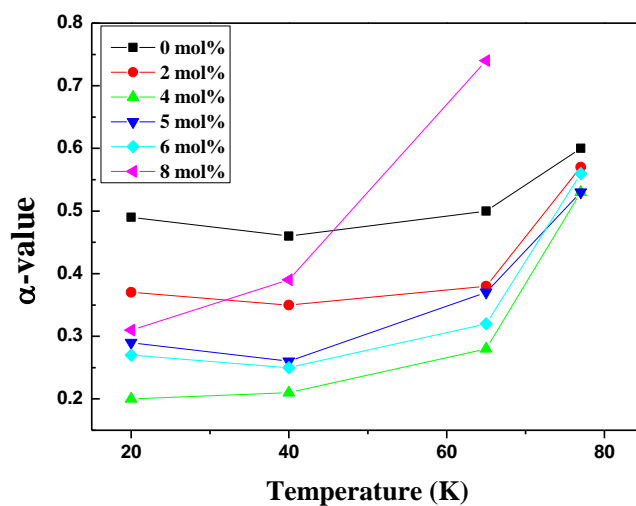


Fig.4.2.19 The  $\alpha$ -value of undoped and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped EuBCO films.

Table.4.2.1 Critical current density of EuBCO films with  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  addition at various conditions (@ 20, 40, 65, and 77 K, 0-5 T).

Doping content (mol%)	0	2	4	5	6	8
$J_C$ (MA/cm <sup>2</sup> ) @ 77 K, 1 T	0.24	0.02	0.12	0.11	0.11	0.04
$J_C$ (MA/cm <sup>2</sup> ) @ 65 K, 1 T	0.73	0.63	0.79	0.72	0.70	0.11
$J_C$ (MA/cm <sup>2</sup> ) @ 65 K, 3 T	0.17	0.07	0.17	0.18	0.20	0.04
$J_C$ (MA/cm <sup>2</sup> ) @ 40 K, 1 T	2.48	2.61	3.55	2.77	2.60	1.72
$J_C$ (MA/cm <sup>2</sup> ) @ 40 K, 3 T	1.29	1.23	1.84	1.38	1.44	0.18
$J_C$ (MA/cm <sup>2</sup> ) @ 20 K, 1 T	5.11	5.64	7.59	6.53	5.74	4.84
$J_C$ (MA/cm <sup>2</sup> ) @ 20 K, 3 T	2.78	3.08	4.01	3.50	3.20	2.77

Table.4.2.2 Maximum pinning force density of EuBCO films with  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  addition at various conditions (@ 20, 40, 65, and 77 K).

Doping content (mol%)	0	2	4	5	6	8
$F_P^{\text{MAX}}$ (GN/m <sup>3</sup> ) @ 20 K	99.09	100.43	124.96	109.03	105.45	56.37
$F_P^{\text{MAX}}$ (GN/m <sup>3</sup> ) @ 40 K	40.09	37.19	55.39	41.94	43.28	17.15
$F_P^{\text{MAX}}$ (GN/m <sup>3</sup> ) @ 65 K	8.16	6.86	8.99	8.56	8.04	1.71
$F_P^{\text{MAX}}$ (GN/m <sup>3</sup> ) @ 77 K	2.68	1.03	1.30	1.15	1.22	0.77



Table. 4.2.3 The accommodation field ( $H_{acc}$  (T)) of undoped & Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped EuBCO at 20, 40, 65, and 77 K

Doping content (mol%)	0	2	4	5	6	8
@ 20 K	0.03	0.08	0.20	0.13	0.15	0.14
@ 40 K	0.05	0.07	0.07	0.04	0.05	0.05
@ 65 K	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
@ 77 K	0.017	0.016	0.019	0.015	0.018	0.015

Table. 4.2.4 The  $\alpha$ -values of undoped & Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped EuBCO at 20, 40, 65, and 77 K.

Doping content (mol%)	0	2	4	5	6	8
$\alpha$ -value @ 20 K	0.49	0.37	0.20	0.29	0.27	0.31
$\alpha$ -value @ 40 K	0.46	0.35	0.21	0.26	0.25	0.39
$\alpha$ -value @ 65 K	0.50	0.38	0.28	0.37	0.32	0.74
$\alpha$ -value @ 77 K	0.60	0.57	0.53	0.53	0.56	-

Table.4.2.5 The  $\alpha$ -values of REBCO films by PLD, MOD, MOCVD and RCE-DR.

Deposition method	Materials	substrate	$\alpha$ -value at 77 K	$\alpha$ -value at 65 K	$\alpha$ -value at 40 K	$\alpha$ -value at 20 K	Ref
PLD	YBCO	STO buffered MgO (100)	0.49				45
	YBCO+BZO		0.27				
	YBCO+Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.55				
	YBCO	STO (100)	0.37 (70 K)	0.32 (60 K)	0.32	0.34	68
	YBCO+BZO		0.26 (70 K)	0.24 (60 K)	0.25	0.28	
	YBCO/GdBCO	STO (100)	0.55/0.72 (70 K)	0.45/0.89 (60 K)	0.41/0.57	0.45/0.55	69
	Y/GdBCO+4 wt% BZO		0.28/0.48 (70 K)	0.24/0.31 (60 K)	0.21/0.23	0.26/0.19	
	YBCO	STO (100)	0.5-0.6				70
	YBCO+BZO		0.3				
	YBCO	STO (100)	0.5				71
	YBCO+BSO(2-8 wt%)		0.43/0.25/0. 2/0.6				
	NdBCO	RABiTS	0.37				72
	NdBCO+BZO		0.43				
	NdBCO	RABiTS	0.32				73
	NdBCO+BZO		0.21				
	NdBCO	IBAD-MgO	0.37				74
	NdBCO+BZO		0.17				
	YBCO	CeO <sub>2</sub> /YSZ/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni-5 at%W	0.5				75
	YBCO+BZO		0.31				
	YBCO	CeO <sub>2</sub> /RABiTS	0.5				76
	YBCO+BZO		0.34				
	GdBCO	STO (100)	0.48				77
	GdBCO	CeO <sub>2</sub> /IBAD-MgO	0.46				78
	YBCO+5 vol% BSO		0.32				
	GdBCO	CeO <sub>2</sub> /MgO	-	0.74	0.58	0.58	59
	GdBCO +5 mol% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-	1.23	0.47	0.47	
	EuBCO	CeO <sub>2</sub> /MgO	0.6	0.50	0.46	0.49	In this study
	EuBCO +4 mol% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.53	0.28	0.21	0.20	
MOD	YBCO	CeO <sub>2</sub> /YSZ/ Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiW	-				79
	Dy-add (0.5Dy/1Dy)		0.8/0.66				
	TFA-YBCO	(Ce,Zr)O <sub>2</sub> /YSZ	0.5				80
	YBCO+BZO						
	YBCO	RABiTS	0.55-0.65				81
	TFA-YBCO	LAO (100)	0.67				82
	Ba-poor YBCO	CeO <sub>2</sub> /IBAD-	0.62				83
MOCVD	YBCO	Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Hastelloy	0.73				
	YBCO	LMA/IBAD-MgO	0.5				84
RCE-DR	YBCO+BZO		0.35-0.39				85
	GdBCO	LMO/IBAD-MgO	1.02-1.05				86

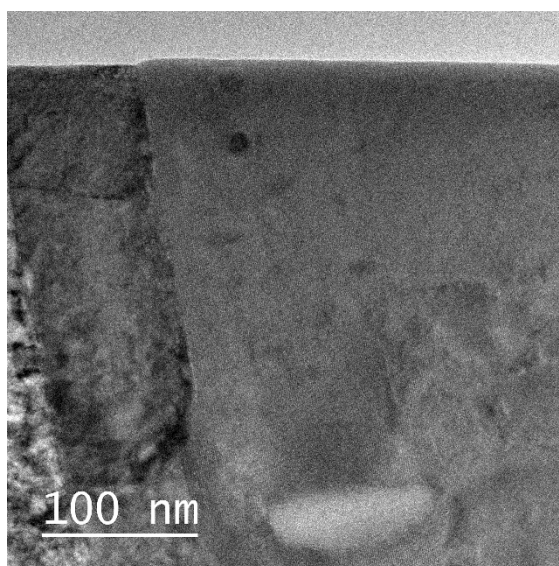


Fig.4.2.20 Cross-sectional TEM image of 4 mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped EuBCO films by PLD.

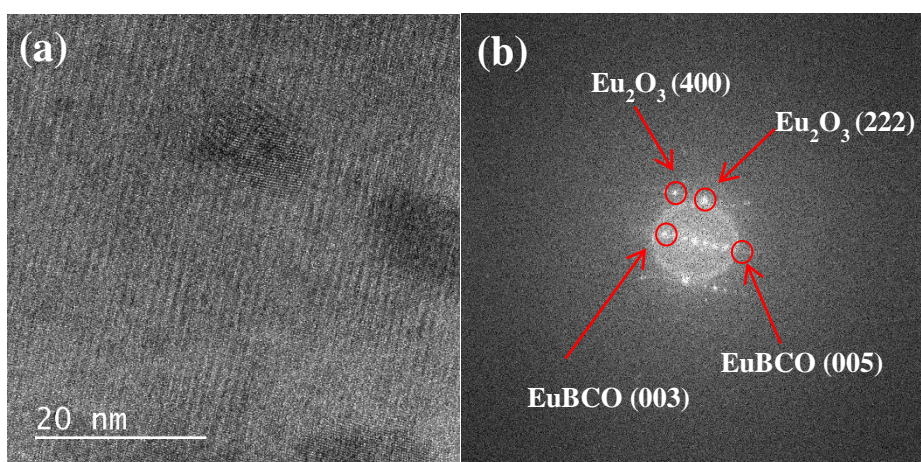


Fig.4.2.21 Cross-sectional TEM image (a) and FFT pattern (b) of 4 mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped EuBCO films by PLD.

### IV.3 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 초전도막의 두께에 따른 특성 변화

4 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가된 EuBCO 초전도 각각 0.5, 1, 1.5, 그리고 2  $\mu\text{m}$  두께를 갖도록 PLD 법으로 증착을 했다. 증착속도는 20 nm/m 으로 증착시간을 조절하며 두께를 제어하였다. 증착한 초전도막들의  $T_{C,zero}$  는 89.8, 89.4, 89.8, 90.2 K 으로 비슷한 값을 보였다. 또한,  $\Delta T_C$  는 2.2, 2.3, 2.0 그리고 2.0 K 으로 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 그림 4.3.1 에 나타난 바와 같이, XRD 패턴 분석을 통해 상 분석을 한 결과, 0.5  $\mu\text{m}$  까지는  $a$ -axis 꺾이 관찰되지 않았지만 1  $\mu\text{m}$  의 두께 이상에서는  $a$ -axis 꺾이 관찰되었다. 두께와 표면은 FE-SEM 분석을 통해 관찰하였다 [그림 4.3.4-4.3.11]. MgO 기판 위에 약 80 nm 두께의  $\text{CeO}_2$  완충층이 존재하고, 그 위로 0.5, 1, 1.5, 그리고 2  $\mu\text{m}$  의 두께를 갖는 EuBCO 박막이 있음을 알 수 있었다. 또한 3000 배율로 표면을 관찰한 결과, 0.5  $\mu\text{m}$  의 박막에서는  $a$ -axis 으로 배향된 결정립들이 관찰되지 않았지만, 그 외에 초전도막들의 표면에는 많은 양의  $a$ -axis 배향된 결정립들이 관찰되었다 [그림 4.3.8-4.3.11]. 이는 XRD 분석 결과와 일치한다. 그리고 20, 40, 65 그리고 77 K 에서 0-5 T 범위에서 MPMS 측정을 한 결과, [그림 4.3.12-15] 에서 볼 수 있듯이 20 K 에서는 초전도막의 두께가 두꺼울수록  $J_C$ 가 낮아졌다. 20 K, 1 T 에서 두께가 0.5, 1, 1.5, 그리고 2  $\mu\text{m}$  로 증가함에 따라, 각각 8.15, 7.00, 5.96, 5.55  $\text{MA}/\text{cm}^2$  로 감소하는 경향성을 보인다. 20 K, 3 T 와 4 T 에서는 4.51, 4.01, 3.65, 3.18  $\text{MA}/\text{cm}^2$  , 3.59, 3.24, 2.97, 2.57  $\text{MA}/\text{cm}^2$  로 1T 에서와 같은 경향성을 보였다. 20 K 보다 높은

온도에서는 조금 다른 경향을 보였는데, 40 K, 3 T 와 4 T 에서는 1  $\mu\text{m}$  의 박막이 각각 2.02, 1.60 MA/cm<sup>2</sup> 로 0.5  $\mu\text{m}$  박막의 1.91, 1.34 MA/cm<sup>2</sup> 의 값보다 높은 수치를 보였다. 1, 1.5, 그리고 2  $\mu\text{m}$  의 박막은 두꺼워질수록  $J_c$  가 낮아지는 경향성을 보였지만, 상대적으로 고온 (77 K, 그리고 65 K), 자장 하 (>0.2 T) 에서는 0.5  $\mu\text{m}$ 의 박막이 1  $\mu\text{m}$  박막 보다 낮은  $J_c$  특성을 보였고, 40 K 에서는 고 자장 (>3 T)에서 1  $\mu\text{m}$  박막이 더 좋은  $J_c$  특성을 보였다.  $F_p^{MAX}$  값은 1  $\mu\text{m}$  두께의 박막이 40, 65, 그리고 77 K 에서 각각 64.34, 14.96, 그리고 2.21 GN/m<sup>3</sup> 으로 가장 높았다. 그리고  $\alpha$ -value 는 20, 40, 65, 그리고 77 K 에서 각각 0.17, 0.15, 0.14, 그리고 0.28 의 값을 가졌다. 이와 같이 저온에서는 두께가 낮을수록  $J_c$  가 높지만 상대적으로 고온에서 0.5  $\mu\text{m}$  두께의 막보다 1  $\mu\text{m}$  두께를 갖는 초전도막이 더 우수한 특성을 갖는 이유는 다음과 같다.

일반적으로 EuBCO 박막은 두꺼워질수록 a-axis/c-axis 픽의 비율이 높아지며, 초전도전류가 흐르는 c-axis 배향된 결정립들의 volume fraction 이 작아지며  $J_c$  특성이 저하된다 [37]. 따라서 self-field 에서는 측정을 진행한 모든 온도에서 두께가 얇을수록  $J_c$  가 높은 경향성을 나타냈다. 저 자장하에서는 박막이 얇을수록 높은 demagnetization factor 에 의해 surface current ( $I^S$ ) 가 total current ( $I^T$ ) 보다 우세하여  $J_c$  가 높다 [62]. 그리고 demagnetization 무시될 정도의 외부 자기장이 가해지면, 0.5  $\mu\text{m}$  두께의 상대적으로 얇은 박막은 flux bundle 의 volume 에 의존하는 pinning potential 이 작으므로 flux creep 에 의해  $J_c$  가 급격히 감소하게 된다. 그리고 상대적으로 두꺼운 박막은 pinning potential 이 상대적으로 크기 때문에 자장의존성이 작아진다. 그리고 flux creep 은 온도에

의존하기 때문에 상대적으로 고온인 65, 77 K 에서 0.5  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 초전도막과 1, 1.5, 그리고 2  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 박막들간의 crossover 가 나타나게 된다. 결과적으로, 그림 4.3.22-4.3.24 에 나타낸 바와 같이, 20, 그리고 40 K 에서는 두께증가에 의해서 약간의 감소를 보이고, 65, 그리고 77 K, 자장 하에서는 1  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 박막이 가장 높은  $J_c$  를 보이고 두께가 증가함에 따라 약간의  $J_c$  감소를 보인다. 결과적으로 그림 4.3.25-4.3.27 에 나타낸 바와 같이, 두께가 증가하더라도  $I_c$  가 거의 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

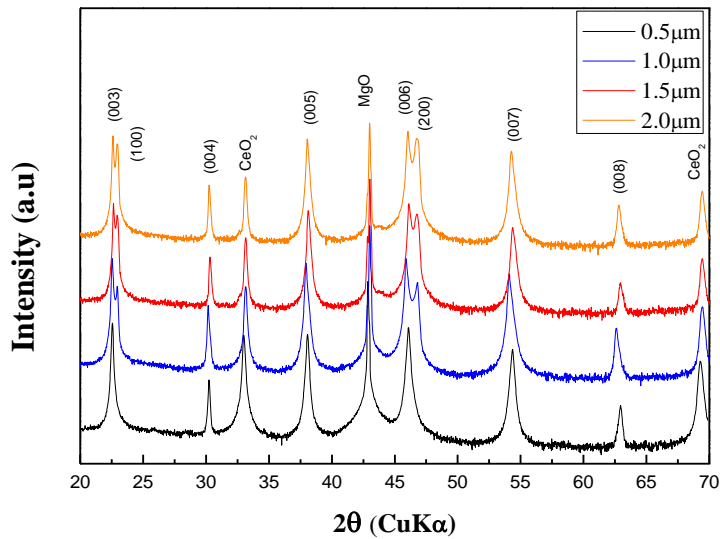


Fig.4.3.1 XRD for EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness.

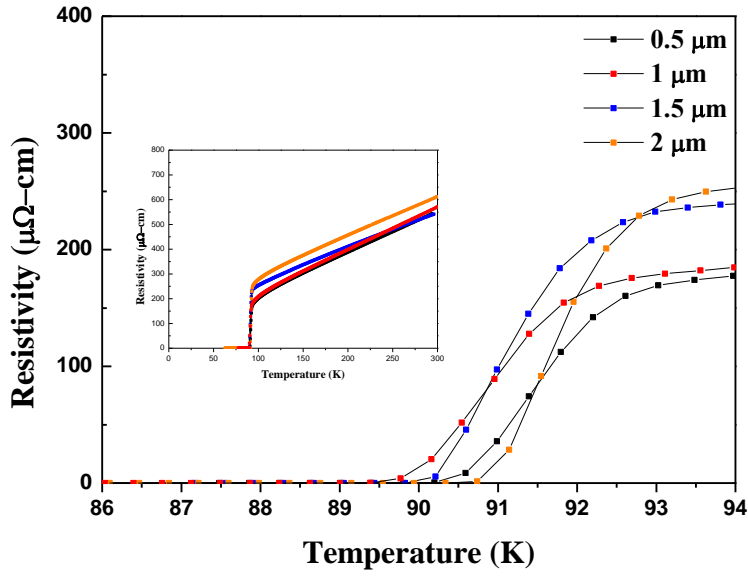


Fig.4.3.2 The  $\rho$ -T curves of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5 and 2  $\mu\text{m}$  thickness.

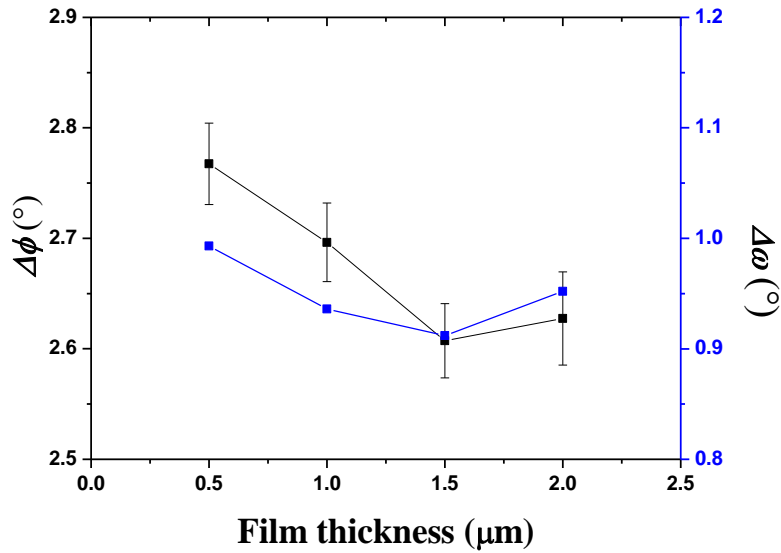


Fig.4.3.3 The in-plane ( $\Delta\phi$ ) & out-of-plane( $\Delta\omega$ ) texture of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness.

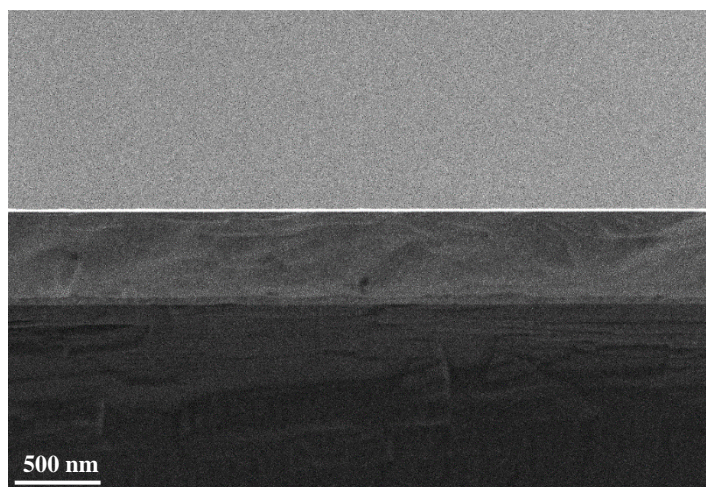


Fig.4.3.4 FE-SEM cross-sectional image of EuBCO films with 0.5  $\mu\text{m}$  thickness.

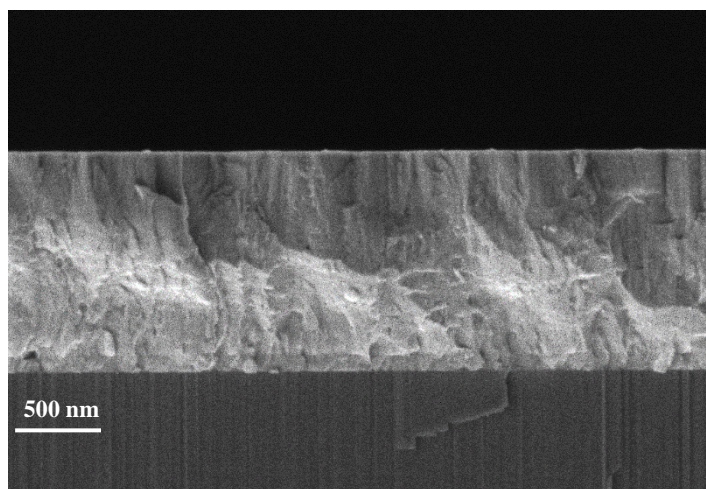


Fig.4.3.5 FE-SEM cross-sectional image of EuBCO films with 1  $\mu\text{m}$  thickness.



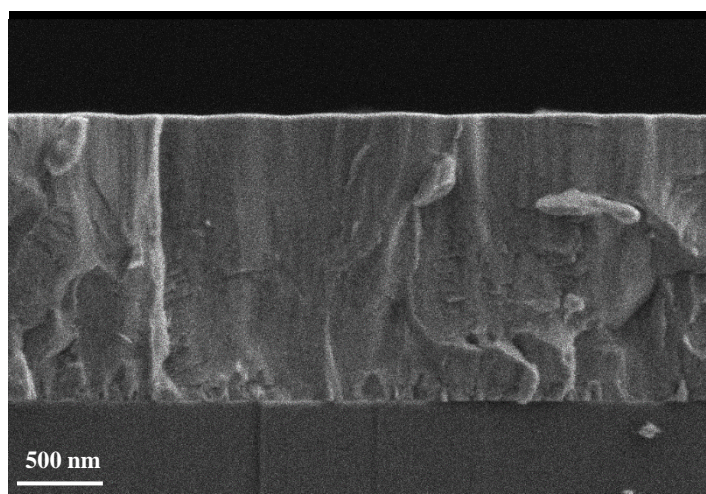


Fig.4.3.6 FE-SEM cross-sectional image of EuBCO films with  $1.5\ \mu\text{m}$  thickness.

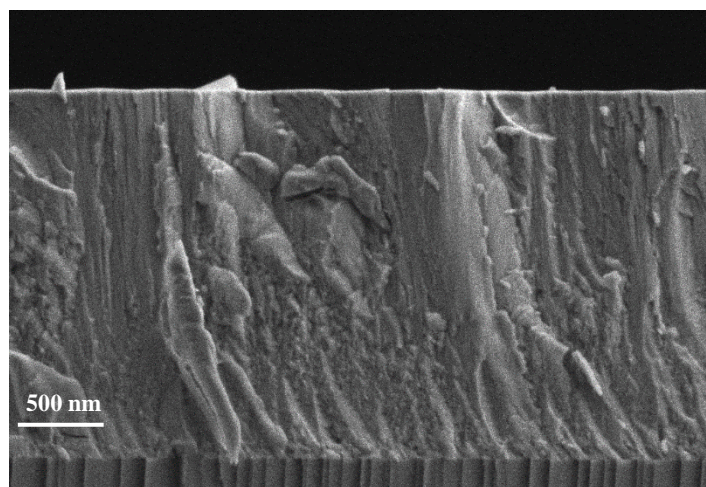


Fig.4.3.7 FE-SEM cross-sectional image of EuBCO films with  $2\ \mu\text{m}$  thickness.

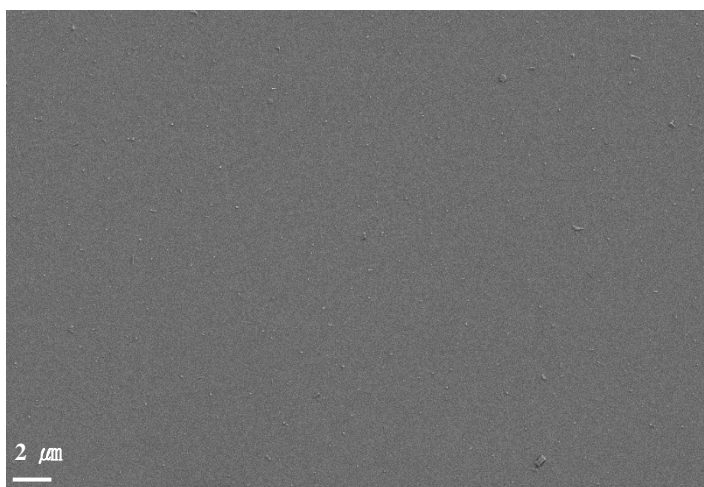


Fig.4.3.8 FE-SEM surface image of EuBCO films with 0.5  $\mu\text{m}$  thickness.

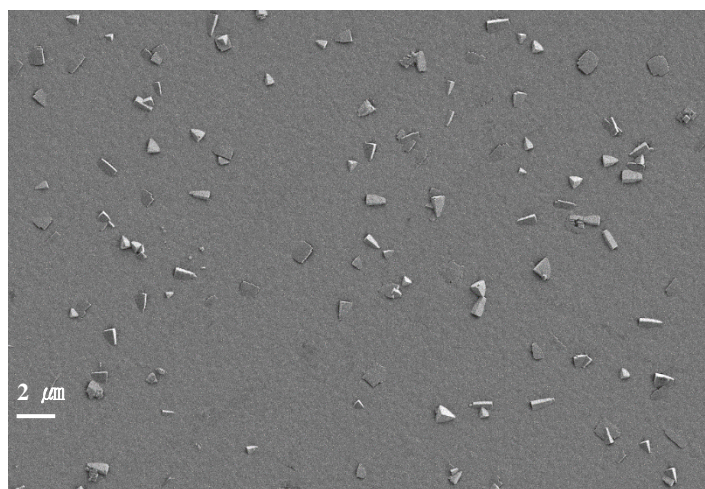


Fig.4.3.9 FE-SEM surface image of EuBCO films with 1  $\mu\text{m}$  thickness.

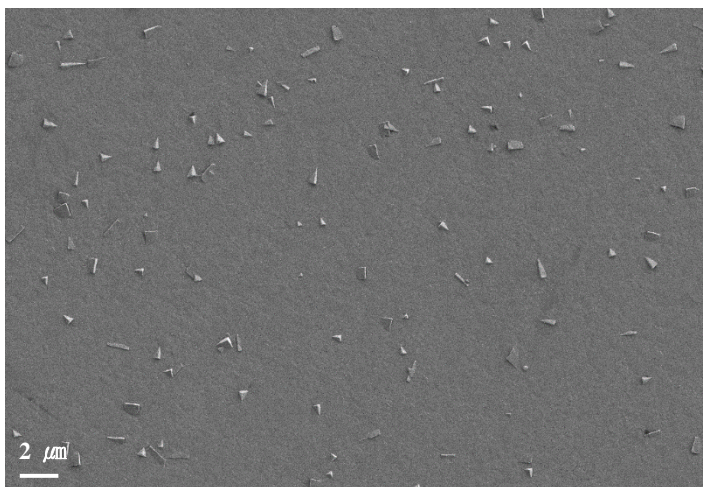


Fig.4.3.10 FE-SEM surface image of EuBCO films with 1.5  $\mu\text{m}$  thickness.

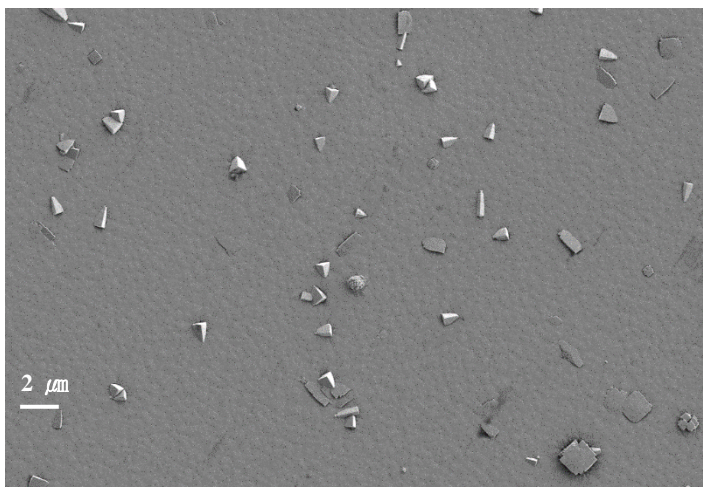


Fig.4.3.11 FE-SEM surface image of EuBCO films with 2  $\mu\text{m}$  thickness.

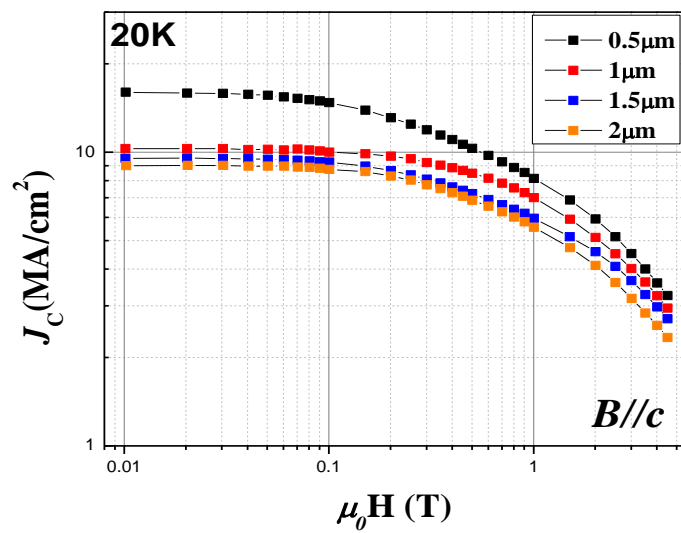


Fig.4.3.12 Magnetic field dependence on  $J_c$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at 20 K.

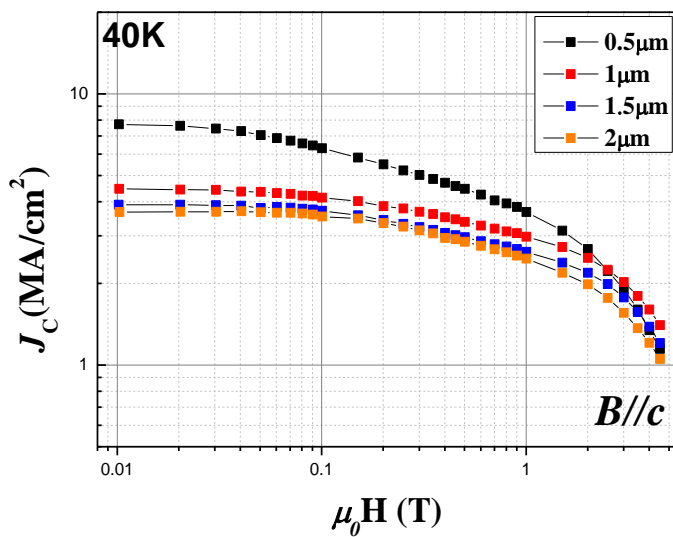


Fig.4.3.13 Magnetic field dependence on  $J_c$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at 40 K.

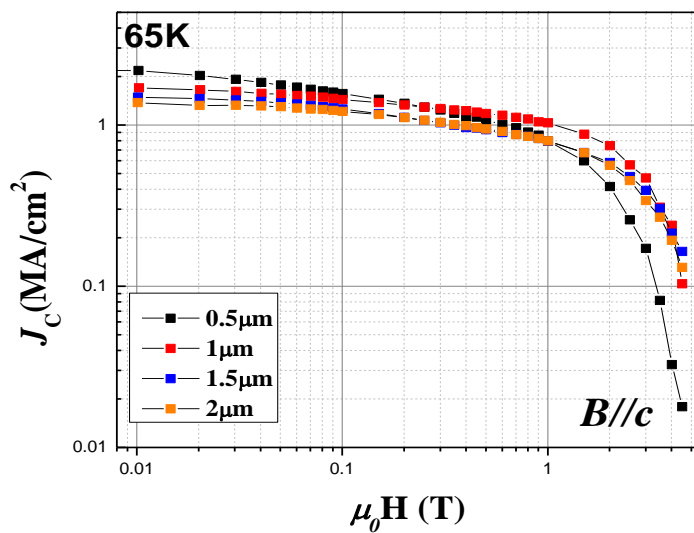


Fig.4.3.14 Magnetic field dependence on  $J_c$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at 65 K.

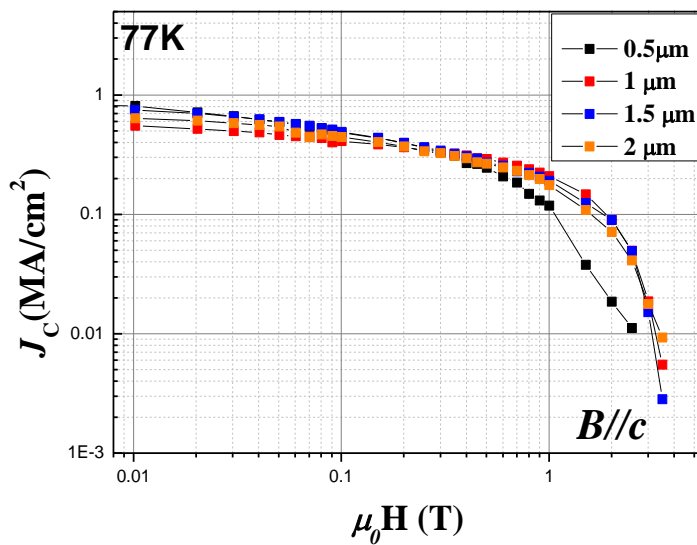


Fig.4.3.15 Magnetic field dependence on  $J_c$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at 77 K.

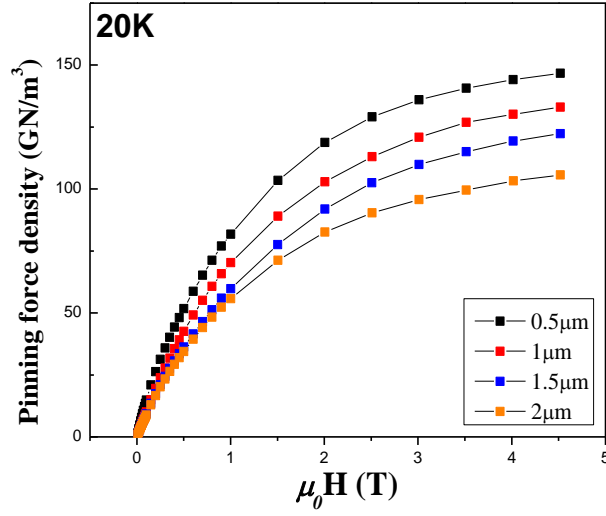


Fig.4.3.16 Magnetic field dependence on  $F_p$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at 20 K.

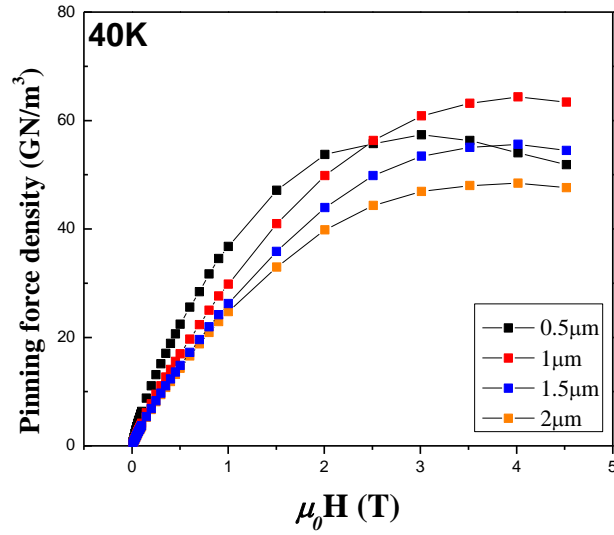


Fig.4.3.17 Magnetic field dependence on  $F_p$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at 40 K.



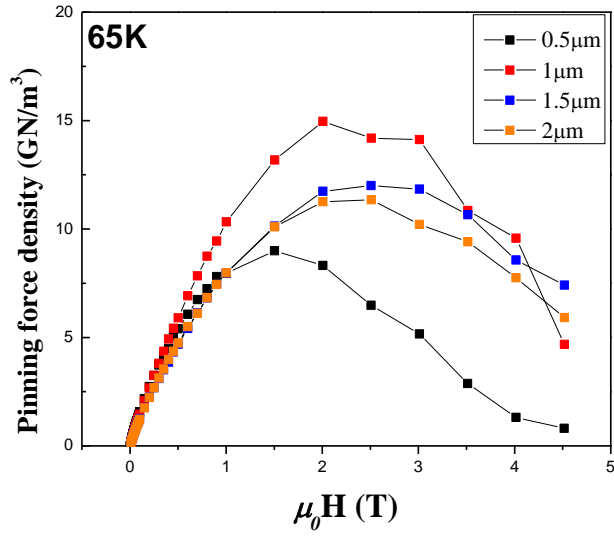


Fig.4.3.18 Magnetic field dependence on  $F_p$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at 65 K.

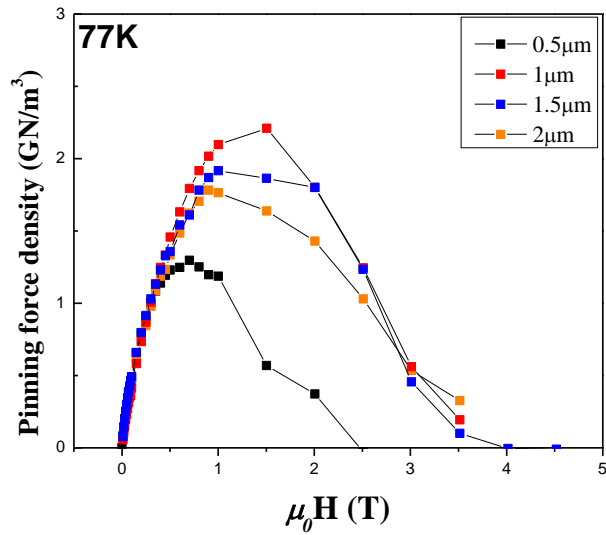


Fig.4.3.19 Magnetic field dependence on  $F_p$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at 77 K.

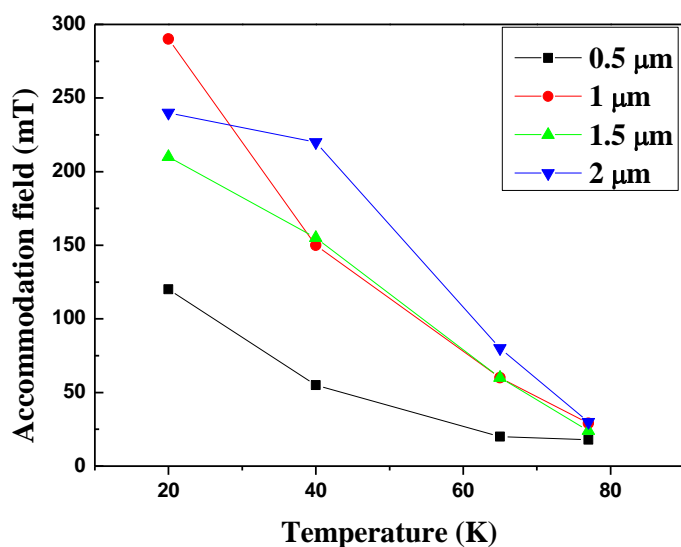


Fig.4.3.20 Accommodation field of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness.

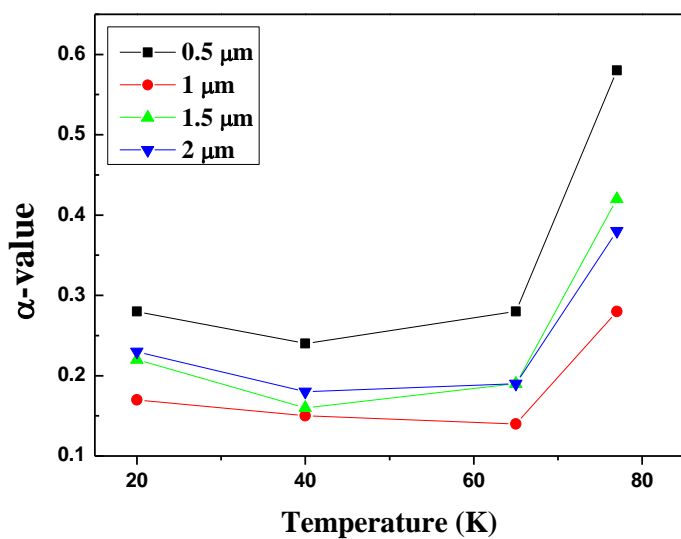


Fig.4.3.21 The  $\alpha$ -value of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness.



Table.4.3.1 Critical current density of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, 2  $\mu\text{m}$  thickness.

Thickness ( $\mu\text{m}$ )	0.5	1	1.5	2
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @77K, self-field (s.f)	1.02	0.85	0.75	0.64
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @77K, 1T	0.12	0.21	0.19	0.18
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @65K, s.f	2.25	1.70	1.49	1.37
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @65K, 1T	0.79	1.03	0.79	0.79
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @65K, 3T	0.17	0.47	0.39	0.34
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @40K, s.f	7.72	4.46	3.90	3.66
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @40K, 1T	3.66	2.97	2.62	2.47
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @40K, 3T	1.91	2.02	1.77	1.56
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @40K, 4T	1.34	1.60	1.38	1.21
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @20K, s.f	15.99	10.28	9.54	8.99
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @20K, 1T	8.15	7.00	5.96	5.55
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @20K, 3T	4.51	4.01	3.65	3.18
$J_C(\text{MA}/\text{cm}^2)$ @20K, 4T	3.59	3.24	2.97	2.57

Table.4.3.2 Maximum pinning force density of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, 2  $\mu\text{m}$  thickness.

Thickness ( $\mu\text{m}$ ) Temperature (K)	0.5	1	1.5	2
20	>146.71	>133.00	>122.30	>105.68
40	57.38	64.34	55.60	48.44
65	8.99	14.96	12.00	11.34
77	1.40	2.21	1.92	1.78

Table.4.3.3  $\alpha$ -value of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness.

Thickness ( $\mu\text{m}$ ) Temperature (K)	0.5	1	1.5	2
20	0.28	0.17	0.22	0.23
40	0.24	0.15	0.16	0.18
65	0.28	0.14	0.19	0.19
77	0.58	0.28	0.42	0.38

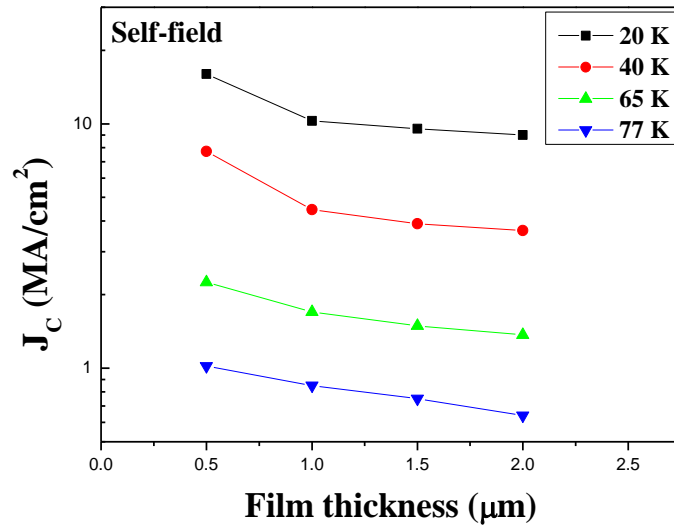


Fig.4.3.22 Thickness dependence on  $J_C$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at self field.

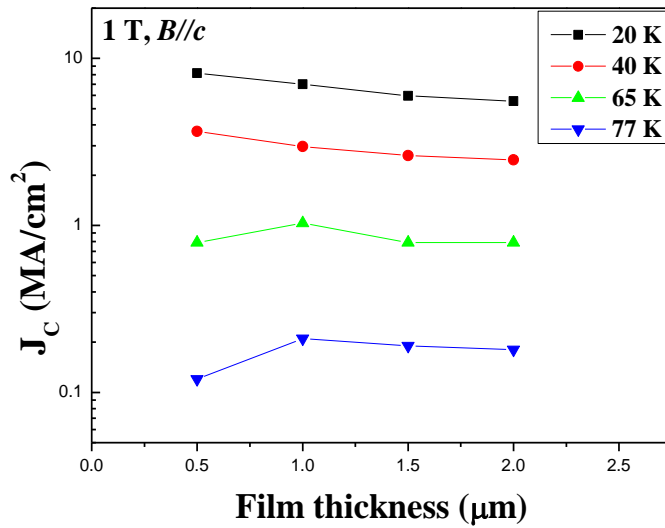


Fig.4.3.23 Thickness dependence on  $J_C$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at 1 T ( $B//c$ ).

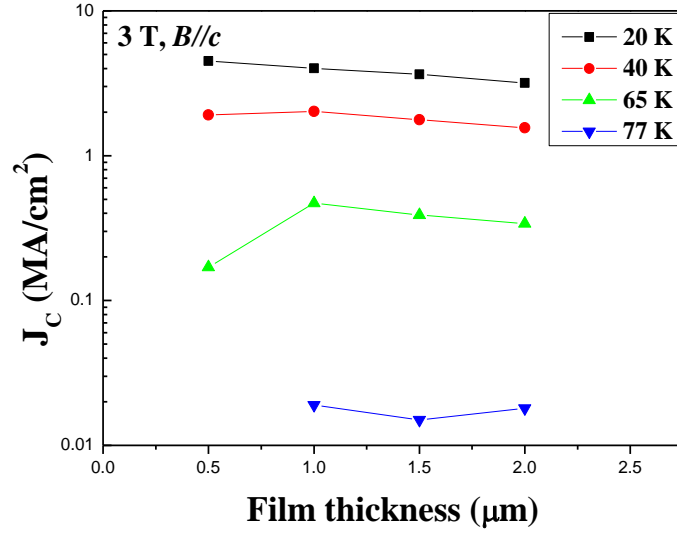


Fig.4.3.24 Thickness dependence on  $J_c$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at 3 T ( $B//c$ ).

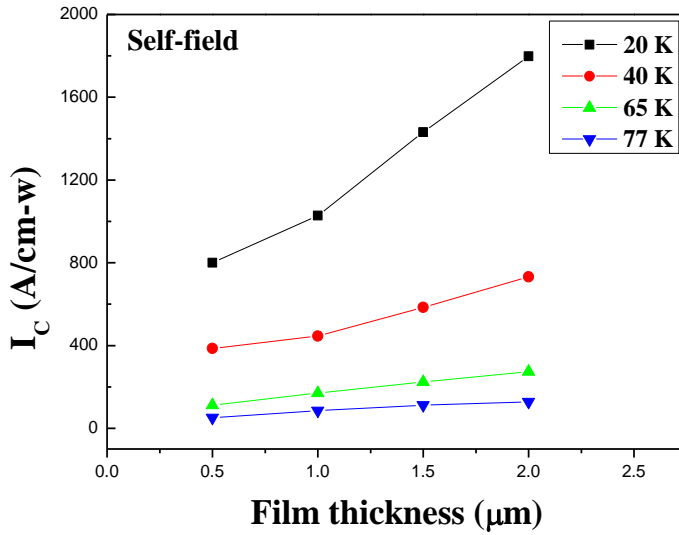


Fig.4.3.25 Thickness dependence on  $I_c$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at self-field.

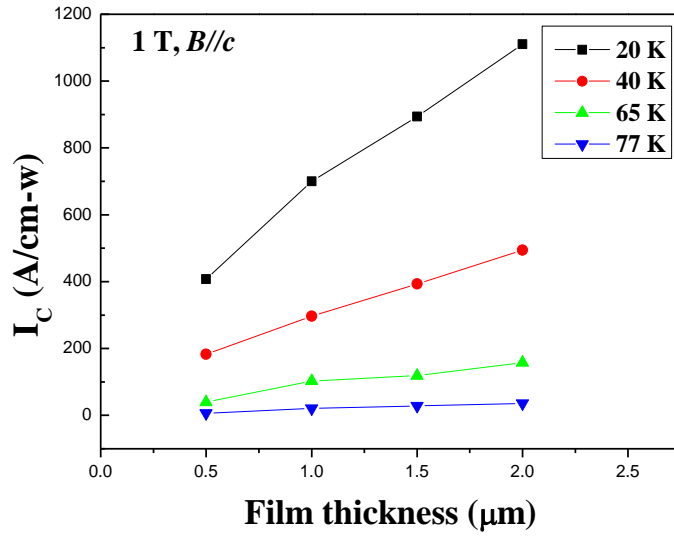


Fig.4.3.26 Thickness dependence on  $I_C$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at 1 T ( $B//c$ ).

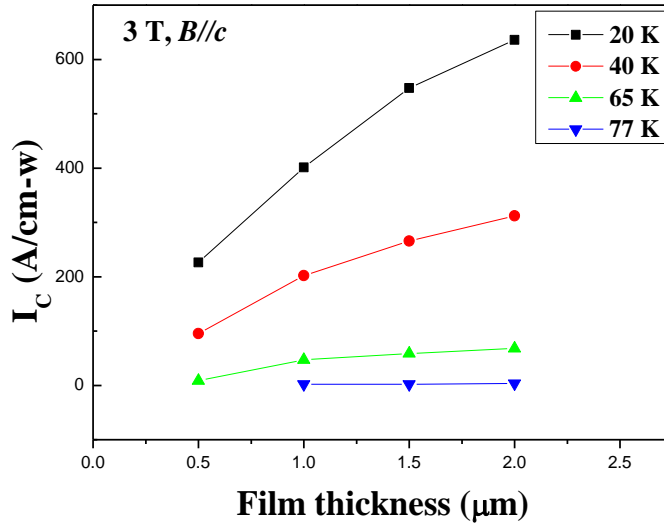


Fig.4.3.27 Thickness dependence on  $I_C$  of EuBCO films with 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  thickness at 3 T ( $B//c$ ).

## V 결론

본 연구에서 PLD 법으로 증착된 EuBCO 초전도막에서 3 차원 자속고정점인  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  의 첨가에 의한 자속피닝특성 향상 및 두께 변화에 의한 특성 변화에 대해 규명했다. 결과에 대한 요약은 다음과 같다.

첫째, PLD 공정의 최적화를 위해  $D_{TS}$  및  $PO_2$  를 주요 인자로 설정하여,  $800^\circ\text{C}$ 로 유지된  $\text{CeO}_2$  가 완충층으로 사용된 MgO 기판 위에 EuBCO 박막을 제조하여 XRD 패턴 분석, 임계온도, 그리고 임계전류밀도를 비교 분석하여, 4 cm 의  $D_{TS}$  와 400 mTorr 의  $PO_2$  로 증착조건을 설정할 수 있었다.

둘째,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  나노 입자의 첨가량을 최적화하기 위하여, 타겟 위에 파이 형태의 조각을 붙여 0, 2, 4, 5, 6, 그리고 8 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  를 첨가하여 PLD 법을 이용하여 성공적으로 제조할 수 있었다. 약 500 nm 두께로 증착된 EuBCO 박막들의 XRD 구조 분석에서 모든 시료가 2 축 배향성을 갖고 성장했음을 확인할 수 있었다. 임계온도는  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  를 첨가하지 않은 EuBCO 박막이 91.5 K 으로 가장 높은 값을 보인 반면,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  의 첨가량이 증가할수록  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  와 EuBCO 기지 상의 lattice misfit 으로 인한 strain ~~의 기여~~ 효과가 증가함으로 ~~인하여~~ 임계온도가 감소하며, 상온비저항이 증가하는 경향성을 나타냈다. 또한, XRD (X'pert Pro) 를 이용해 in-plane 및 out-of-plane texture 가 첨가량이 증가할수록 특성이 저하되는 경향성을 보였다. 그리고 SQUID Magnetometer (MPMS XL-5)를 통해  $B//c$  방향으로 자기장을 인가하여 자기이력곡선을 통해 자화값을 얻어 Bean's model 로 환산하여 magnetic  $J_c$  값을 얻은 결과, 20 K, 1,

그리고 3 T 에서 4 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  를 첨가한 EuBCO 의  $J_c$  는 각각 7.59, 4.01 MA/cm<sup>2</sup> 였으며,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가되지 않은 EuBCO 의  $J_c$  는 각각 5.11, 2.78 MA/cm<sup>2</sup> 이므로 4 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  를 첨가하였을 때 향상된 수치를 보였다. 또한, 40 K, 1, 그리고 3 T 에서도 4 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  를 첨가한 EuBCO 의  $J_c$  는 각각 3.55, 1.84 MA/cm<sup>2</sup> 였으며,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가되지 않은 EuBCO 의  $J_c$  는 각각 2.48, 1.29 MA/cm<sup>2</sup> 이므로 4 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  를 첨가하였을 때 향상된 수치를 보였다. 본 결과를 기반으로 하지만, 77 K 에서는  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가되지 않은 EuBCO 박막이 더 높은  $J_c$  값을 보였다.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가된 박막의  $H_{acc}$  가 증가하고,  $\alpha$ -value 가 감소한 것으로 보아,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  나노자속고정점에 의해 자장 의존성이 감소한 것을 알 수 있고 저온에서 효과적인 피닝센터로 작용한 것을 확인할 수 있었으며 4 mol% 가  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  첨가량의 최적조건임을 규명할 수 있었다.

셋째, 우리는 박막의 두께를 증가하였을 때 4 mol% 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가된 EuBCO 박막에 미치는 영향에 대해 규명하고자 하였다. 박막의 두께는 증착시간을 조절하여 0.5, 1, 1.5, 그리고 2  $\mu\text{m}$ 로 하였다.  $T_c$  는 89.4~90.2 K 으로 비슷한 값을 보였고,  $\Delta T_c$  역시 약 2-2.3 K 으로 큰 차이가 없었다. In-plane 및 out-of-plane 특성은 1.5  $\mu\text{m}$  의 두께까지 향상되다가 2  $\mu\text{m}$  두께에서 다시 저하되었다. 이는 1.5  $\mu\text{m}$ 의 두께까지 박막이 두꺼워 질수록 기판과 박막의 계면에서 생기는 lattice misfit 에 의한 strain 및 dislocation 에 의한 영향이 작아지면서 특성이 향상되다가 [65,66], 2  $\mu\text{m}$ 의 두께에서는 outgrowth 로 생기는 문제에 의한 것으로 보인다. Self-field  $J_c$  는 두께가 얇을수록 높은 경향을 나타냈다. 그리고 자장 하 20, 그리고 40 K 에서는 두께가 낮을수록  $J_c$  가 높은 경향을 보였지만,

약 0.2 T 이상의 자장 하에서는 65, 그리고 77 K 에서는 1  $\mu\text{m}$ 의 박막이 가장 우수한  $J_c$  특성을 나타냈다. 이는 두께가 두꺼워지면서 생기는 a-axis 배향된 결정립들에 의한 초전도성 감소와 flux bundle 에 의한 pinning potential 의 증가가 동시에 일어나면서 1  $\mu\text{m}$ 의 두께의 박막에서 가장 높은  $J_c$  특성을 보였다.

결론적으로,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  의 최적의 첨가량은 4 mol% 임을 규명하였으며  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  가 첨가된 EuBCO 박막은 저온 (20, 그리고 40 K) 에서 효과적인 자속고정점으로 작용할 수 있다. 또한 두께를 두껍게 하여도  $J_c$  의 감소가 크지 않으므로 선제를 제조할 때 두께를 증가하였을 시,  $I_c$  의 큰 향상을 기대할 수 있다. 따라서, EuBCO 초전도물질이 차세대 초전도 선재로써 사용될 수 있는 가능성을 본 실험을 통해 확인할 수 있었다.



## VI 참고문헌

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter*, **64** (1986) 189 – 193.
- [2] M. K. Wu *et al*, *Physical Review Letters*, **58** (1987) 908 - 910
- [3] H. Maeda *et al*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, **27** (1988) L209 – L210
- [4] Z. Z. Sheng *et al*, *Physical Review Letters*, **60** (1988) 937 – 940.
- [5] A. Schilling *et al*, *Physica C*, **216** (1993) 6 – 11.
- [6] J. Nagamatsu *et al*, *Nature*, **410** (2001) 63 – 64.
- [7] Y. Kamihara *et al*, *Journal of the American Chemical Society*, **130** (2008) 3296 – 3297.
- [8] Fujikura website,  
<http://www.fujikura.com/solutions/superconductingwire/>
- [9] J. D. Jorgensen *et al*, *Phys. Rev. B*, **36** (1987) 3608
- [10] J. D. Jorgensen *et al*, *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 1683
- [11] K. Zhang *et al*, *J. Phys. C: Solid State Phys*, **20** (1987) L935
- [12] A. Hu *et al*, *Physica C*, **386** (2003) 275
- [13] Y. L. Zhang *et al*, *J. Cryst. Growth*, **275** (2005) e915
- [14] Jae-Hun Lee *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **27** (2014) 044018
- [15] M. W. Rupich *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond*, **23** (2013) 6601205
- [16] Y. Xie *et al*, *Proceedings of 2009 IEEE International Conference on Applied Superconductivity and Electromagnetic Devices*, (2009) **398**
- [17] S. H. Moon, *Presentation in ISS 2014* (2014)
- [18] D. Larbalestier *et al*, *Nature*, **414** (2001) 368

- [19] C. Park and R. L. Snyder, *Journal of American Ceramic Society*, **78** (1995) 3171 -3194.
- [20] A. Inam *et al*, *Appl. Phys. Lett*, **51** (1987) 1112
- [21] A. Usoskin *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond*, **11** (2001) 3385
- [22] A. Usoskin *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond*, **17** (2007) 3235
- [23] T. Nagaishi *et al*, *Physica C: Supercond*, **469** (2009) 1311
- [24] M. Igarashi *et al*, *J. Phys.: Conf. Ser*, **234** (2010) 022016
- [25] S. Lee *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **27** (2014) 044022
- [26] Y. Iijima *et al*, *Presentation in ISS 2014*, Nov. 26, (2014) Tokyo
- [27] H. Yamasaki *et al*, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **35** (2010)739
- [28] R. M. Schalk *et al*, *Physica C*, **257** (1996) 341
- [29] B. Dam *et al*, *Nature*, **399** (1999) 439
- [30] F. C. Klaassen *et al*, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 184523
- [31] J. M Hujibregtse *et al*, *Supercond. Sci. Tehnol*, **15** (2002) 395
- [32] V. Pan *et al*, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 054508
- [33] T. L. Hylton and M. R. Beasley, *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 11669
- [34] M. Daeumling *et al*, *Nature*, **346** (1990) 332
- [35] B. Roas *et al*, *Phys. Rev. Lett*, **64** (1990) 479
- [36] W. K. Kwok *et al*, *Phys. Rev. Lett*, **64** (1990) 966
- [37] K. Matsumoto and P. Mele, *Supercond. Sci. Technol*, **23** (2010) 014001
- [38] L. Civale, *Supercond. Sci. Technol*, **10** (1997) A11
- [39] D. Agassi *et al*, *Appl. Phys. Lett*, **81** (2002) 2803
- [40] C. Jooss *et al*, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 12433
- [41] M. Murakami *et al*, *Japan. J. Appl. Phys*, **28** (1989) 1189
- [42] M. Daeumling *et al*, *Nature*, **346** (1990) 332

- [43] V. A. Maroni *et al*, *J. Appl. Phys*, **102** (2007) 113909
- [44] T. J. Haugan *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **21** (2008) 012503
- [45] P. Mele *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **21** (2008) 015019
- [46] S. Horii *et al*, *Appl. Phys. Lett*, **92** (2008) 132502
- [47] J. Z. Wu *et al*, *Appl. Phys. Lett*, **93** (2008) 062506
- [48] P. Mele *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **20** (2007) 616
- [49] M. Miura *et al*, *Japan. J. Appl. Phys*, **45** (2006) L11
- [50] H. Tobita *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **25** (2012) 062002 (4pp)
- [51] P. Mele *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **20** (2007) 616 – 620
- [52] D.H. Tran *et al*, *Thin Solid Films*, **526** (2012) 241-245
- [53] T. Yoshida *et al*, *Physica C*, **504** (2014) 42 – 46
- [54] Jung-Woo Lee *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond*, **26** (2016) 8001906
- [55] Won-Jae Oh *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercod*, (2016), Accepted
- [56] R. Teranishi *et al*, *Physica C*, **468** (2008) 1522-1526
- [57] Ko *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond*, **24** (2014) 6600908
- [58] T. Matsushita *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **25** (2015) 125003
- [59] P. Mele *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **28** (2015) 024002
- [60] K. Zhang *et al*, *J. Phys. C: Solid State Phys*, **20** (1987) L935-L940
- [61] Ijaduola *et al*, *Physical Review B*, **73** (2006) 134502
- [62] Li *et al*, *Appl. Phys. Lett*, **84** (2004) 3528-3529
- [63] N. Ihara *et al*, *Physica C*, **257** (1996) 223-231
- [64] T. Matsushita *et al*, *Physica C*, **426-431** (2005) 1096-1102
- [65] T. Matsushita *et al*, *Physica C*, **445-448** (2006) 141-145
- [66] Osamu Michikami *et al*, *Japanese Journal of Applied Physics*, **29** (1990) L 298-L 301

- [67] Wei Li *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond*, **23** (2013) 7200606
- [68] H. Huhtinen *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **22** (2009) 075019
- [69] K. Schlesier *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond*, **19** (2009) 3407
- [70] B. Maierov *et al*, *Nat. Mater*, **8** (2009) 398
- [71] P. Mele *et al*, *Physica C*, **469** (2009) 1380
- [72] S. H. Wee *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **19** (2006) L42
- [73] S. H. Wee *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **20** (2007) 789
- [74] S. H. Wee *et al*, *Jour. Appl. Phys*, **102** (2007) 063906
- [75] A. Goyal *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **18** (2005) 1533
- [76] S. Kang *et al*, *Science*, **311** (2006) 1911
- [77] D. H. Tran *et al*, *IEEE Trans. Magn*, **50** (2014) 9000404
- [78] K. P. Ko *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond*, **24** (2014) 6600908
- [79] N. Long *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **18** (2005) S405
- [80] A. Pomar *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond*, **19** (2009) 3258
- [81] V. F. Solovyov *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **21** (2008) 125013
- [82] B. Gao *et al*, *International Journal of Modern Physics B*, **23** (2009) 3470
- [83] M. Miura *et al*, *Physica C*, **468** (2008) 1643
- [84] S. M. Choi *et al*, *Physica C*, **485** (2013) 154
- [85] T. Aytug *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **23** (2010) 014005
- [86] S. M. Choi *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* (accepted)
- [87] P. Mele *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **21** (2008) 125017
- [88] T. Usami *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond*, Vol. **26**, No. 4, June 2016
- [89] F. Ding *et al*, *J. Supercond. Nov. Magn* (2011) **24**: 1353-1356
- [90] F. Lu *et al*, *Supercond. Sci. Technol*, **26** (2013) 045016 (9pp)

- [91] H. Huhtinen et al. *Physica C* 472 (2012) 66-74
- [92] K. J. Song *et al*, *Physica C*, **445-448** (2006) 656-659
- [93] T. Matsushita *et al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 8000304

## VII Abstract

The enhancement of critical current density ( $J_C$ ) by including nanoparticles in superconducting matrix resulting in flux pinning or minimization of  $J_C$  degradation with increasing film thickness is required for increasing critical current ( $I_C$ ) of high temperature superconducting coated conductors (HTS CCs) under magnetic field. In this study, we tried to optimize the  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  additions and investigate the effect of thickness on enhancement of  $I_C$  of optimized  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (EuBCO) films fabricated by pulsed laser deposition (PLD) on the basis of the preliminary reports indicating that  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanoparticles are unavoidable in the reactive co-evaporation deposition&reaction process for HTS CCs, and EuBCO exhibits less  $I_C$  degradation with increasing film thickness than other  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (REBCO, RE: Gd, Sm).

For this study, EuBCO superconducting films with  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  addition were deposited on  $\text{CeO}_2$ -buffered MgO single crystal substrates at  $800^\circ\text{C}$  by PLD. To investigate the optimized  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  inclusions, the  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped EuBCO films with various  $x$  mol% were successfully prepared. Also, we analyzed the effect of thickness on the properties of the optimized  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped EuBCO. The major results are as the following.

First, processing optimization was proceeded with analyzing various properties such as critical temperature ( $T_C$ ), crystal structure,  $I_C$ , and  $J_C$ . The optimum condition was determined as deposition temperature of  $800^\circ\text{C}$ , oxygen pressure of 400 mTorr and target-substrate distance of 4 cm.

Second, after fabricating the 0, 2, 4, 5, 6, and 8 mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped EuBCO films applying the optimized processing condition as mentioned,  $J_C$  values were measured under magnetic field. As a results, 4 mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  turned out to be optimum, since the doped EuBCO films exhibit the highest  $J_C$  and

maximum pinning force density at 20, and 40 K, but the undoped EuBCO showed higher properties than the doped EuBCO at 65, and 77 K. It means that doping effect could be observed at relatively low temperature.

Third, we fabricated 0.5, 1, 1.5, and 2  $\mu\text{m}$  films for studying the effect of thickness on the properties. The in-plane and out-of-plane texture was improved with increasing thickness less than 1.5  $\mu\text{m}$ . Also,  $T_C$  was little changed in the range of 88 - 90 K. As SEM image showed,  $a$ -axis oriented grains emerged at the surface of the films with 1, 1.5, 2  $\mu\text{m}$  thickness.  $J_C$  values were slightly decreased with increasing thickness of samples at 20 and 40 K. As a result,  $I_C$  values increased with thickness almost linearly.

Consequently, a 4 mol% is optimum amount of 3-dimensional nano-dot shaped  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  addition within EuBCO superconducting matrix especially at low temperature under magnetic field. Also, with increasing thickness, magnetic  $J_C$  of 4 mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped EuBCO films was not significantly decreased, so that  $I_C$  could be improved as linearly. On the basis of the results, the probability of EuBCO to be next-generation CCs could be ascertained.

**Keywords:**  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  (EuBCO), Pulsed laser deposition (PLD), Flux pinning, doping

**Student Number:** 2015-20813